

**PROTONENINDUZIERTE MIZELLBILDUNG
IN APOLAREN LÖSUNGSMITTELN
NIEDRIGER DIELEKTRIZITÄTSKONSTANTE**

Inauguraldissertation
zur
Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel
von

VLADIMIR ARNOLD
aus der **CSSR**

PROTONENINDUZIerte MIZELLBILDUNG

IN APOIAREN LOESUNGSMITTELN NIEDRIGER DIELEKTRIZITAETSKONSTANTE

Inauguraldisertation

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

VLADIMIR ARNOLD

aus der CSSR

Basel 1974

Herrn PD Dr. H.F. Eicke,

danke ich herzlich für das Zustandekommen dieser Arbeit,
für sein unermüdliches Interesse und seine Unterstützung.



Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Universität Basel auf Antrag der Herren

PD Dr. H. F. Eicke

Prof. Dr. G. Schwarz

Basel, den 18. Juni 1974

Prof. Dr. E. Kellenberger
Dekan

INHALT

1. Einleitung

2. Experimentelles

2.1. Komponenten und Lösungsmittel

2.1.1. Tenside

2.1.2. Chelate

2.1.3. Lösungsmittel

2.2. Messmethoden

2.2.1. Leitfähigkeitsmessung

2.2.2. Dipolmomentmessung

2.2.3. Bestimmung des Assoziationsgrades

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Chelate der 3,5-Diisopropylsalicylsäure

3.1.1. Aufbau der Chelate

3.1.2. Assoziation der Chelate

3.1.3. Elektrische Leitfähigkeit benzolischer Chelatlösungen

3.1.4. Protonendonoreigenschaft der Chelate

3.2. Tenside

3.2.1. Auswahl der Verbindungen

3.2.2. Bestimmung der mittleren Assoziationszahl

3.2.3. Dipolmomentmessung

3.2.4. Kritische Mizellkonzentration

3.2.5. Elektrische Leitfähigkeit der Tenside

3.2.6. Modell der Mizellbildung

3.3. Induzierte Mizellbildung

3.3.1. Spezifische Leitfähigkeit

3.3.2. Modell der "induzierten" Mizellbildung

3.3.3. Assoziation der Gemische

4. Literaturverzeichnis

1. Einleitung

Assoziationsvorgänge in Ein- und Mehrkomponentensystemen sind Ursache zahlreicher interessanter physikalisch-chemischer Phänomene (1-9). Es ist zu erwarten, dass gerade in apolaren Medien sehr niedriger Dielektrizitätskonstante die Tendenz der gelösten Moleküle zur Assoziation, d.h. zur sogenannten Uebermolekülbildung, besonders ausgeprägt ist.

Eine sehr empfindliche Methode zum Studium von Assoziationsvorgängen bilden konduktometrische bzw. dielektrische Verlust-Messungen, falls derartige Prozesse mit Änderungen der Ladungsträgerkonzentration verbunden sind. Zahlreiche organische Hydroxyverbindungen in apolaren Lösungsmitteln sind auf diese Weise untersucht worden (10-13). Dabei ergaben sich interessante Zusammenhänge zwischen elektrischer Leitfähigkeit und der Bildung von Molekül-aggregaten.

R.M.Fuoss, C.A.Kraus u.a. (15-18) haben seit den dreissiger Jahren die elektrische Leitfähigkeit der Lösungen von Quartärammoniumsalzen in apolaren Lösungsmitteln untersucht. Die Abhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit von der Konzentration der Elektrolyten zeigt einen für diese Systeme charakteristischen Verlauf (Abb.1). Der nichtmonotone Verlauf der Äquivalentleitfähigkeit mit der Konzentration

wurde als Ausdruck der Triplion- bzw. Quadrupol und höherer Assoziatbildung interpretiert (18, 19).

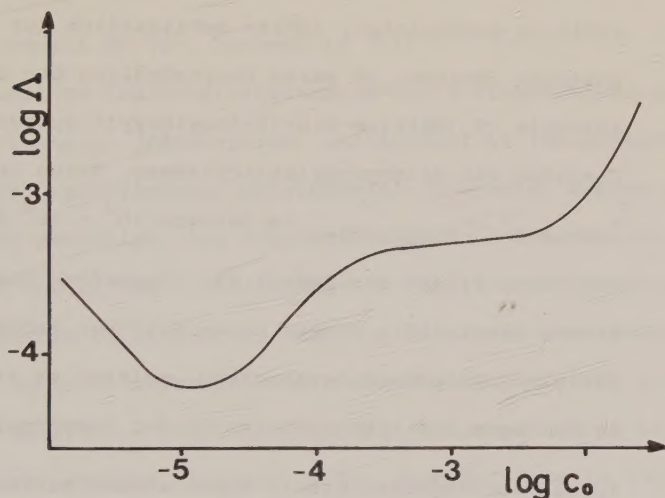


Abb.1: Charakteristischer Verlauf der Äquivalentleitfähigkeit einiger Quartärammoniumsalze in apolaren Lösungsmitteln (19).

Die Untersuchungen binärer Gemische dieser Elektrolyte mit anderen Quartärammoniumverbindungen (20), Bleiabitat (21), bzw. Metaldiisopropylsalicylaten (14, 22) zeigten- bezogen auf die Summe der Leitfähigkeiten reiner Komponenten ($\sum \kappa_i$) - eine nichtadditive Leitfähigkeitserhöhung.

Die Suche nach geeigneten Substanzen, die die spezifische Leitfähigkeit der Lösungsmittel niedriger Dielektrizitätskonstante erhöhen und die Anwendung als "antistatische" Additive ermöglichen, führte schliesslich zur Entdeckung weiterer Systeme. Es waren hauptsächlich die Gemische des Aerosols OT (Natrium-bis-(2-äthylhexyl) sulfosuccinat) mit Chelaten der Diisopropylsalicylsäure, deren Verhältnis $x_{\text{Gemisch}} / \sum x_{\text{Komponenten}}$ im Bereich $10^3 - 10^4$ liegt (23-26). Die Theorie, der das Modell der "doppelten Umsetzung" zugrunde liegt (22), konnte einen Teil der beobachteten Leitfähigkeitsphänomene beschreiben, solange es sich nicht um Änderungen der Eigenassoziation der Komponenten handelte. In der vorliegenden Arbeit wird anhand einfacher Annahmen über die Assoziatbildung und Wechselwirkung der Komponenten eine Deutung des Verlaufes der spezifischen Leitfähigkeit solcher binärer Gemische vorgeschlagen. Die Experimente mit reinen Komponenten erlauben zusätzlich eine Aussage über die Protonendonoreigenschaften der Metall-diisopropylsalicylate, bzw. über die Assoziation und Mizellbildung der Tenside in apolaren Medien.

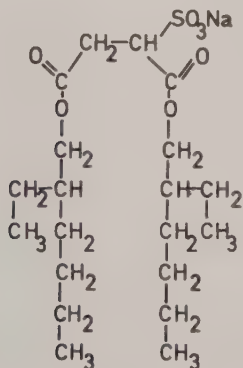
2. Experimentelles

2.1. Komponenten und Lösungsmittel

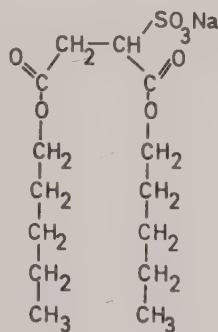
2.1.1. Tenside

a) Aerosol OT (I), Aerosol AY (II)

Aerosol OT (Sulfobernsteinsäure-bis-2-äthylhexylester, Natriumsalz) (Fluka-purum) und Aerosol AY (Sulfobernsteinsäure Dipentylester, Natriumsalz) (Cyanamid) wurden wie folgt gereinigt: 50g Substanz wurde in 200 ml Benzol gelöst und mit ca 2g Aktivkohle versetzt. Dieses Gemisch wurde bis 60°C erwärmt, dann bei Raumtemperatur 24 Stunden gerührt. Anschliessend wurde die Lösung durch eine D-5-Glasfritte filtriert und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgedampft. Das Produkt wurde in 150ml Aether gelöst, filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft und das Produkt im Exsikkator über Silikagel aufbewahrt.



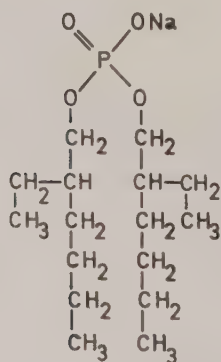
I.



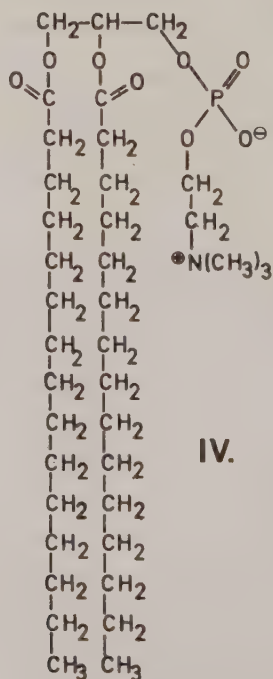
II.

b) Natrium-bis-2-äthylhexylphosphat (III)

6,449g Phosphorsäure-bis-(2-äthylhexyl)-Ester (Fluka-pract.) (0,02mol) wurden in 200ml Methylalkohol gelöst. Die Lösung wurde mit 0,01N Natriummethylatlösung in Methanol zu einem kleinen Ueberschuss titriert. Das Lösungsmittel wurde abgedampft, der Rückstand in 200ml Aether gelöst und mit Wasser gewaschen. Die Lösung wurde mit Natriumsulfit getrocknet und das Lösungsmittel im Hochvakuum abgedampft. Das Produkt wurde im Exsikkator über Silikagel aufbewahrt. Entsprechend dieser Vorschrift wurden auch Kalium-, Rubidium- und Cesiumsalze hergestellt.



III.



IV.

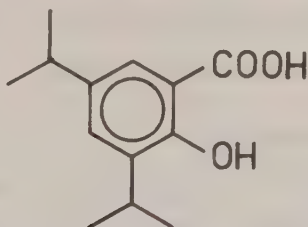
c) Lecithin (IV)

Es wurde ein Naturprodukt nach Singleton u.a. (W.S.Singleton, M.S.Gray, M.L.Brown, D.K.White; J.Am.Oil.Chem.Soc. 42 (1965) 53) chromatographisch aus Eigelb gewonnen und in methanolischer Lösung bei -20°C aufbewahrt.

2.1.2. Chelate

Alle Metall- bzw. Metallhydroxydiisopropylsalicylate wurden nach folgender Methode hergestellt:

Einsatz: Metallsalz als Chlorid, Acetat oder Nitrat (Merck u.s.). Es wurden 0,02mol Diisopropylsalicylsäure (V) (DIPS.H) (Fluka-purum, mp 117°C)



V.

und 0,02g Äquiv. Metallsalz in 150ml Methanol gelöst und tropfenweise eine äquivalente Menge Natriummethylat (0,1N in CH_3OH) unter Rühren zugegeben. Anschliessend wurde das ausgefallene NaCl abfiltriert und das Lösungsmittel abgedampft. Der Rückstand wurde in 50ml C_6H_6 aufgenommen, wieder filtriert, anschliessend mit 150ml H_2O gewaschen und die benzolische Metallchelatlösung mit Na_2SO_4 getrocknet. Diese

Lösung wurde noch einmal filtriert, im Vakuum eingedampft und das Produkt über P_2O_5 aufbewahrt. Statt C_6H_6 wurde in einigen Fällen mit Vorteil Aether verwendet, der sich besonders leicht abdampfen lässt. Die Produkte wurden anschliessend z.T. chromatographisch über eine Silikagelkolonne (Methanol-Benzol-Gradient) gereinigt.

Die einheitliche Zusammensetzung der Substanz wurde dünn-schichtchromatographisch geprüft. Darüberhinaus konnte bereits anhand des dampfdruckosmometrisch bestimmten Assoziationsgrades eindeutig zwischen Metalldiisopropylsalicylaten und den entsprechenden Hydroxyverbindungen wegen ihrer stark unterschiedlichen Neigung zur Assoziatbildung (Tab.VI, Kap.3.1.2.) unterschieden werden.

2.1.3. Lösungsmittel

Benzol (Merck u.s., Thiophenfrei) wurde über eine K/Na-Legierung in einer Umlaufapparatur getrocknet. Eine spezifische Leitfähigkeit von $4-5 \cdot 10^{-15} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ wurde in Betracht der um mindestens eine Grössenordnung höheren Leitfähigkeit der Lösungen unter Zusatz von Metallchelate, bzw. Tensid- als ausreichend angesehen.

(Weitere Lösungsmittel siehe Tab.II.)

Tab.I.: Experimentell und theoretisch bestimmter Metallgehalt der synthetisierten Chelate der 3,5-Diisopropylsalicylsäure (DIPS.H)

Metallchelate	Metallgehalt	
	berechnet %	gefunden %
Ni(DIPS) ₂	11,72	11,65
Zn(DIPS) ₂	12,88	12,82
Mn(DIPS) ₂	10,05	10,30
Ca(DIPS) ₂	8,32	8,48
Be(DIPS) ₂	2,00	2,24
Cu(DIPS) ₂	12,88	13,00
ZrO(DIPS) ₂	16,61	17,06
VO(DIPS) ₂	10,00	10,60
Al(DIPS) ₃	3,91	3,91
Ga(DIPS) ₃	9,50	9,26
In(DIPS) ₃	14,75	14,64
Fe(DIPS) ₃	7,77	7,84
Cr(DIPS) ₃	7,27	7,34
Zr(DIPS) ₄	9,34	10,00
Ni(DIPS)OH	19,72	19,52
Zn(DIPS)OH	23,99	23,20
Mn(DIPS)OH	18,74	18,20
Be(DIPS)OH	3,64	4,04
ZrO(DIPS)OH	26,42	24,96

Metallchelat	Metallgehalt	
	berechnet %	gefunden %
Al(DIPS) ₂ OH	5,55	5,56
Fe(DIPS) ₂ OH	18,99	18,30

Tab.II.: Herkunft, Reinheitsgrad und Trocknung weiterer zur Dampfdruckosmometrie angewandten Lösungsmittel

Lösungsmittel	Herkunft	Trocknungsmethode
2,2-Dimethylbutan	Fluka, purum	Molekularsieb 4 Å
n-Pentan	Fluka, puriss.p.a.	- " -
2,3-Dimethylbutan	Fluka, purum	- " -
2-Methylpentan	Fluka, purum	- " -
3-Methylpentan	Fluka, purum	- " -
n-Hexan	Fluka, für UV-Spektr.	- " -
2,4-Dimethylpentan	Fluka, purum	- " -
Cyklohexan	Merck, p.a.	Na-K-Legierung
Tetrachlorkohlenstoff	Merck, Uvasol	Molekularsieb 4 Å
Aethylacetat	Fluka, puriss.p.a.	- " -
Benzol	Merck, p.a.	Na-K-Legierung
Thiophen	Fluka, purum	Molekularsieb 4 Å
p-Dioxan	Fluka, puriss.p.a.	Natrium
n-Octan	Fluka, puriss.p.a.	Molekularsieb 4 Å
t-Amylalkohol	Fluka, purum	- " -

2.2. Messmethoden

2.2.1. Leitfähigkeitsmessung

Als Leitfähigkeitsmesszelle bewährte sich die thermostatisierbare Ganzmetall-DK-Messzelle DFL 2 der Firma WTW, Weilheim, Deutschland, (Abb.2) mit vergoldeten Elektroden. Es handelt sich um eine Zylinderkondensatoranordnung mit einer Zellkonstante von $2,20 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ und einem Messvolumen von 20ml. Der Elektrodenabstand beträgt 1 mm. Die Messzelle wurde entsprechend der Abb.(2) mit dem Vorratsgefäß für die Lösungen in einen geschlossenen Kreislauf eingebaut, in dem die benzolischen Lösungen nur mit getrocknetem N_2 in Berührung kamen. Die Herstellung der Lösungen erfolgte im Rundkolben unter Stickstoff. Die Konzentration der variablen Komponente wurde von 10^{-8} m/l sukzessiv bis 10^{-2} m/l (max 10^{-1} m/l) gesteigert, die andere mit jeweils konstanter Konzentration (10^{-5} , 10^{-4} , 10^{-3} m/l) vorgelegt. Der mit der Herstellung der Lösungen verbundene Konzentrationsfehler betrug bei der höchsten Konzentration maximal 1%, da sich dann das vorgegebene Volumen von 50ml um 0,5ml vergrößert hatte. Gegenüber dem Gesamtfehler der Ergebnisse ist er in jedem Fall zu vernachlässigen.

Die Leitfähigkeitsmessung erfolgte im Bereich $7 \cdot 10^{-15} \leq \kappa - \kappa \leq 10^{-11} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ mit einem Keithley-Elektrometer, Typ 602, mit netzunabhängiger Stromversorgung, oberhalb $10^{-11} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ mit einer Wayne-Kerr-Wechselspannungsmessbrücke, Typ B 221,

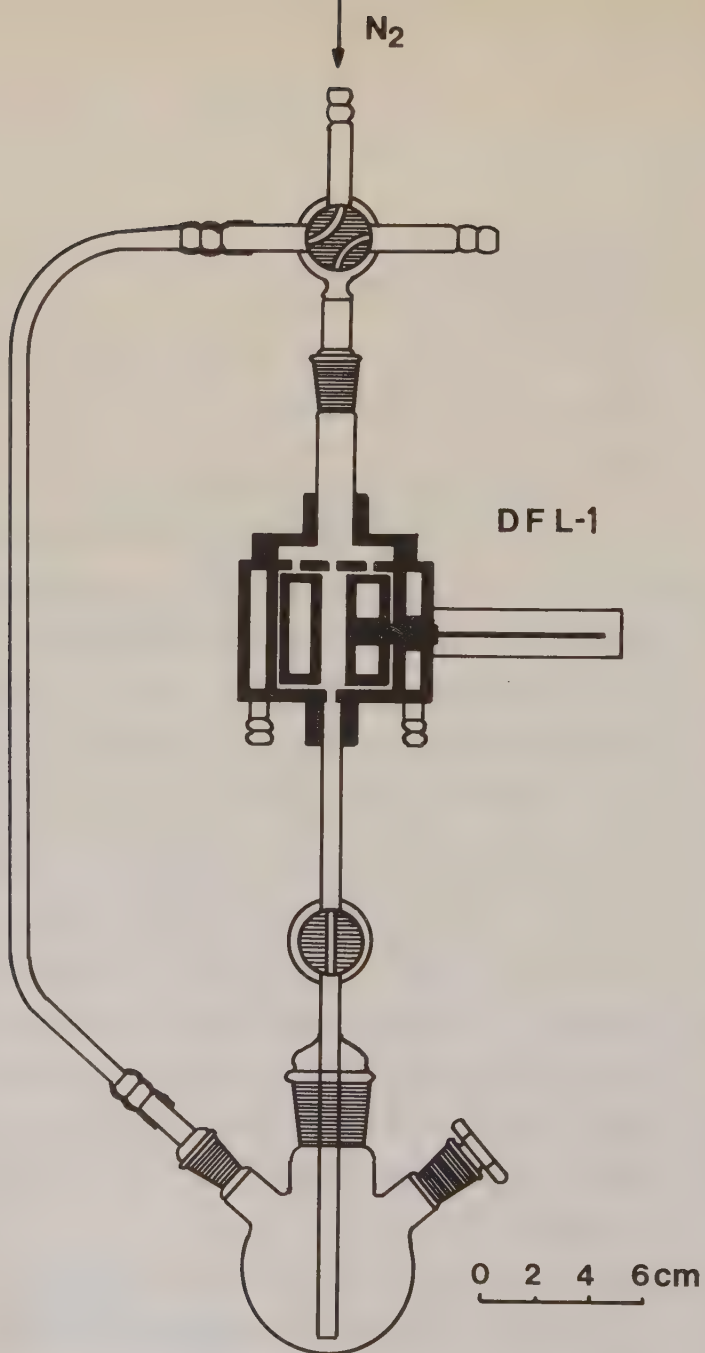


Abb.2: Experimentelle Anordnung zur Leitfähigkeitsmessung

bei konstanter Messfrequenz von 1592 Hz ($\pm 1\%$). Die Viskosität der Lösungen höchster Konzentration der binären Mischung erhöhte sich um 1% bei 20°C- bezogen auf reines Lösungsmittel. Die Reproduzierbarkeit der Strommesswerte betrug für

a) eine Verdünnungsreihe:

$$\begin{aligned} 7 \cdot 10^{-15} \leq \kappa \leq 10^{-11} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1} & \quad \text{max. } \pm 2,5\% \\ \kappa \geq 10^{-11} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1} & \quad \text{max. } \pm 0,5\% \end{aligned}$$

b) verschiedene Lösungen gleicher Konzentration:

$$\begin{aligned} 7 \cdot 10^{-15} \leq \kappa \leq 10^{-11} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1} & \quad \text{max. } \pm 10\% \\ \kappa \geq 10^{-11} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1} & \quad \text{max. } \pm 1\% \end{aligned}$$

2.2.2. Dipolmomentmessung

Die dielektrischen Konstanten des Lösungsmittels (ϵ_1) und der Lösung (ϵ_{12}) wurden mit dem Dipolmeter, Typ DM 01 (WTW, Weilheim, Deutschland) bestimmt. Die Messfrequenz war etwa 2MHz, die Empfindlichkeit der Messung $\frac{\Delta\epsilon}{\epsilon} \cdot 5 \cdot 10^{-5}$. Die Temperatur der thermostatierten Messzelle wurde auf $20 \pm 0,05^\circ\text{C}$ eingestellt. Die Auswertung der Resultate und die Berechnung des Dipolmoments erfolgte nach der Methode von Guggenheim (27) und Smith (28):

$$\mu^2 = \frac{27 \cdot kT}{4\pi \cdot N_L} \cdot \frac{1}{d_1(\epsilon_1 + 2)^2} \cdot (a_\epsilon - a_n) \cdot M_2, \quad ,$$

wobei

a_ϵ Steigung der Geraden ($\epsilon_{12} - \epsilon_1$) = $f(w_2)$

w_2 Gewichtsbruch des gelösten Stoffes

a_n Steigung der Geraden ($n_{12}^2 - n_1^2 = f'(w_2)$)

n_1 Brechungsindex des Lösungsmittels

n_{12} Brechungsindex der Lösung

d_1 Dichte des Lösungsmittels

M_2 Molgewicht der gelösten Substanz

bedeutet.

2.2.3. Bestimmung des Assoziationsgrades

Verwendet wurde ein Hitachi-Perkin-Elmer-Dampfdruckosmometer (Entwicklung Prof. Simon ETH) im Konzentrationsbereich $5-40 \cdot 10^{-3}$ m/l. Die Eichungskonstante k in verschiedenen Lösungsmitteln, bzw. bei verschiedener Temperatur wurde aus der Messung von Benzil nach der Gleichung

$$k^{-1} = M_{\text{BNZ}} (\Delta R / C_w)_{\text{BNZ}}$$

bestimmt, wobei ΔR die Anzeige des Instruments, C_w die Gewichtskonzentration von Benzil und M_{BNZ} das Molgewicht von Benzil bedeuten.

Die mittlere Assoziationszahl $\langle n \rangle$ (die sogenannte mittlere Zähligkeit) wird als

$$\langle n \rangle = \frac{c_o}{\sum c_i} \quad \text{definiert, wobei}$$

c_o die Einwaagekonzentration in m/l und

$\sum c_i$ die nach der Beziehung $\sum c_i = \Delta R \cdot k$ dampfdruckosmotrisch bestimmte Konzentration bedeuten.

Tab.III.: Dampfdruckosmometrische Gleichungskonstante, Dielektrizitätskonstante und Hildebrandt'sches Löslichkeitsparameter der bei der Dampfdruckosmometrie angewandten Lösungsmittel [$\text{cal}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$]

Lösungsmittel	$k \cdot 10^5$	$\epsilon_{20}^{3)}$	$\delta^{1)}$
2,2-Dimethylbutan	1,54	-	6,712
n-Pentan	1,59	1,844	7,021
2,3-Dimethylbutan	1,78	-	6,967
2-Methylpentan	1,85	-	7,018
3-Methylpentan	1,91	-	7,132
n-Hexan	2,09	1,890	7,266
2,4-Dimethylpentan	2,24	1,914	6,997 ²⁾
Cyklohexan	2,95	2,023	8,196
Tetrachlormethan	3,07	2,238	8,650
Äthylacetat	3,31	6,02	7,440 ²⁾
n-Heptan	3,33	1,924	7,430
Benzol	3,43	2,284	9,158
Thiophen	4,16	2,76	-
p-Dioxan	6,25	2,209	9,300 ²⁾
n-Octan	6,90	1,948	7,551

Lit. ¹⁾ (110), ²⁾ (111), ³⁾ (108).

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Chelate der 3,5-Diisopropylsalicylsäure

3.1.1. Aufbau der Chelate

Die DIPS bildet mit meisten Metallen des periodischen Systems Chelate. Es ist schwierig auf Grund der chemischen Analyse oder potentiometrischen Titration festzustellen, welche der beiden Gruppen mit dem Metall reagiert (29).

Erste Antwort auf diese Frage ergeben die NMR- und IR-spektroskopischen Resultate (30). Es wurde eine Reihe von Metallchelaten der IIIB Gruppe untersucht. Das 100 MHz-NMR-Spektrum der CCl_4 -Lösung zeigte im Bereich 10-11 ppm drei diskrete Protonensignale (Tab.IV). Austauschmessungen mit D_2O weisen auf unterschiedliche Austauschgeschwindigkeiten der Protonen hin (Abb.3A).

Tab.IV.: Lage der NMR-Signale (10-11 ppm) von 3,5-Diisopropylsalicylsäure (DIPS.H) und einigen Chelaten (100 MHz, CCl_4 , δ -Werte).

Verbindung	H_a	H_b	H_c
DIPS.H	10,42	-	-
$\text{Al}(\text{DIPS})_3$	10,83	10,44	10,25
$\text{Ga}(\text{DIPS})_3$	10,62	10,5	10,05
$\text{In}(\text{DIPS})_3$	-	10,4	-

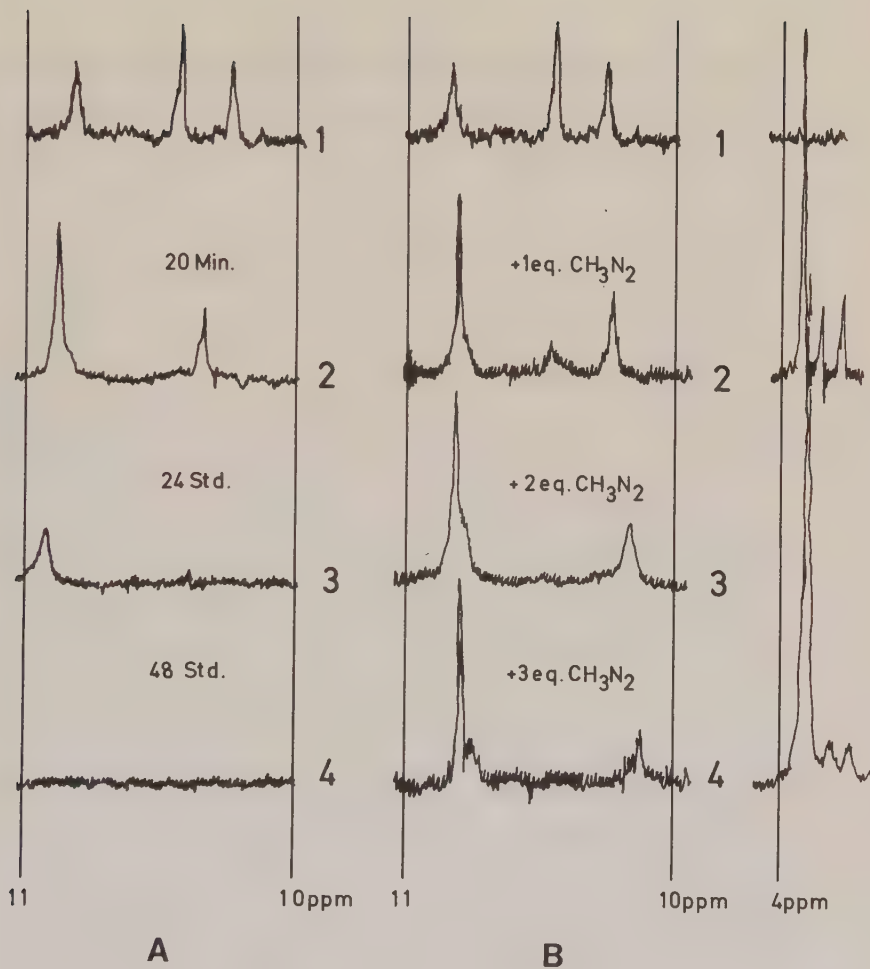


Abb.3: H/D-Austausch (A) und die Methylierung (B) in 100-MHz-NMR-Spektren von Tris-(3,5-diisopropylsalicylato)aluminium(III) $[\text{Al}(\text{DIPS})_3]$

Tab.V.: Lage der NMR-Signale (7-8 ppm) von 3,5-Diisopropylsalicylsäure (DIPS.H) und einigen Chelaten (100 MHz, CCl_4 , δ -Werte).

Verbindung	H_{a}	$\text{H}_{\text{a}'}$	H_{b}	$\text{H}_{\text{b}'}$	H_{c}	$\text{H}_{\text{c}'}$
DIPS.H	7,59	7,26	-	-	-	-
AL(DIPS) ₃	7,82	7,45	7,58	7,25	7,25	7,00
Ga(DIPS) ₃	7,87	7,46	7,53	7,19	7,22	7,00
In(DIPS) ₃	7,76	7,55	7,55	7,18	7,18	7,03

Die Frage nach der wahrscheinlichsten Gleichgewichtsstruktur entspricht derjenigen nach den Bedingungen, unter welchen drei Protonensignale im Bereich 10-11 ppm auftreten, die im vorliegenden Fall nur von Wasserstoffen in -COOH- und/oder -OH-Gruppen stammen können. Phenolische Protonen können nur dann in diesem Bereich beobachtet werden, falls sie an einer Wasserstoffbrücke beteiligt sind. Carboxylische Protonen liegen stets oberhalb 9 ppm.

Diese Bedingungen werden grundsätzlich von vier verschiedenen Strukturen erfüllt, d.h. Chelatstrukturen mit ① drei carboxylischen Protonen, ② drei an H-Brücken beteiligten phenolischen Protonen, ③ einem carboxylischen und zwei verbrückten phenolischen Protonen und ④ zwei carboxylischen und einem verbrückten phenolischen Proton. Zur Differenzie-

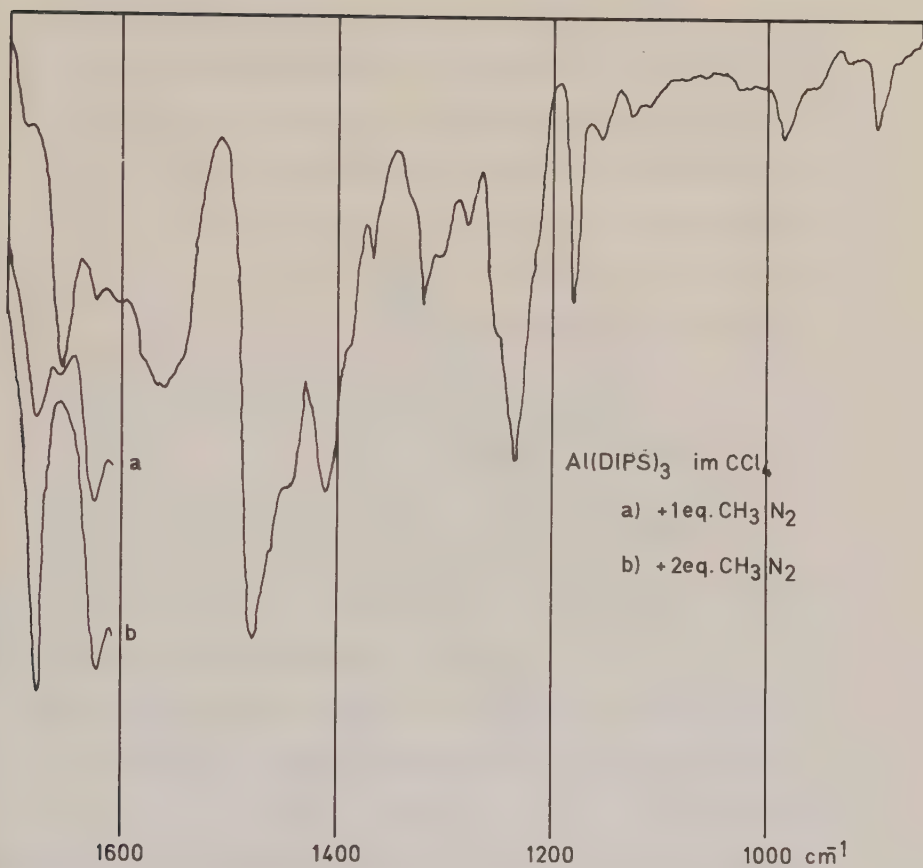


Abb.4: IR-Spektren im Bereich 1700-1000 cm⁻¹ von Tris(3,5-diisopropylsalicylato)aluminium(III) - [Al(DIPS)₃] und Verschiebung der C=O Vibrationsfrequenz 1662 cm⁻¹ nach der Methylierung (a,b)

rung dieser vier Möglichkeiten wurde $\text{Al}(\text{DIPS})_3$ mit Diazo-
methan stufenweise methyliert. Es wurde beobachtet, dass
sich nur zwei Gruppen methylieren lassen. Die Reihenfolge
der Methylierung entsprach der zeitlichen Reihenfolge des
H-D-Austausches (Abb.3A, B). IR-spektroskopische Aufnahmen
des $\text{Al}(\text{DIPS})_3$ zeigten die C=O-Schwingungsbande der freien
COOH-Gruppe der Diisopropylsalicylsäure bei 1662cm^{-1} (sie-
he z.B. (31), (32)). Nach der Methylierung verschiebt sich
diese Bande nach 1683cm^{-1} (Abb.4). Dies ist typisch für
die Methylesterbildung (33).

Auf Grund dieser NMR- und IR-spektroskopischen Resultate
muss der Existenz der Grenzstruktur (4) die grösste Wahr-
scheinlichkeit zugeordnet werden (Abb.5). Diese Struktur
erklärt zwanglos die chemische Verschiebung der aromati-
schen Ringprotonen im Bereich 7-8 ppm (Abb.6A, Tab.V) und
die chemische Verschiebung dieser nach der Methylierung
(Abb.6B).

Für die Stabilität der entsprechend Struktur (4) zu erwarten-
den intramolekularen Wasserstoffbrücke spricht die Schwierig-
keit, die an ihr beteiligte phenolische Gruppe zu methy-
lieren (Abb.3B). Dies stimmt mit den Beobachtungen des zeit-
abhängigen H-D-Austausches überein. Das intramolekular ver-
brückte Proton war erst nach ca 48 Stunden vollständig aus-
getauscht (Abb.3A). Die Wasserstoffbrücke (Abb.5) könnte -

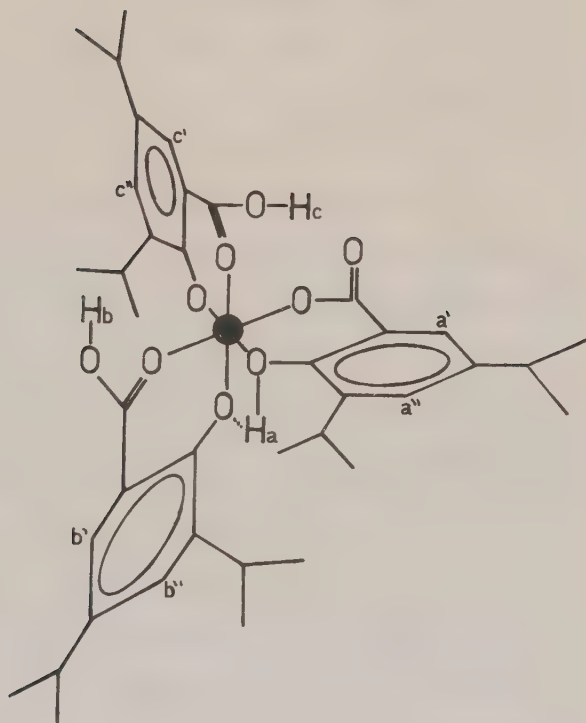


Abb.5: Postulierte Struktur des Tris-(3,5-diisopropylsalicylato)aluminium(III) [Al(DIPS)₃]

ähnlich wie bei freier Salicylsäure - das carboxylische Proton eines Liganden aktivieren. Diesem Proton sollte infolgedessen die grösste Reaktivität (und damit die höchste Wasserstoff-Deuterium-Austauschgeschwindigkeit) zugeordnet werden.

Im Zusammenhang mit diesen Beobachtungen schienen vergleichende Untersuchungen anderer Elemente der IIIB Gruppe interessant zu sein. Im Gegensatz zum Aluminium zeigt die Galliumverbindung bei 20°C im Bereich 10-11 ppm eine starke Verbreiterung des mittleren Protonensignals (H_D - Abb.7A). Die Abkühlung auf -20°C führt beim $Ga(DIPS)_3$ zu einer erheblichen Verringerung der Halbwertsbreite der mittleren Bande. Interessant erscheint die Ähnlichkeit des $Al(DIPS)_3$ -Spektrums im gleichen Bereich bei +50°C mit demjenigen des $Ga(DIPS)_3$ bei +20°C. Das Vorzeichen der chemischen Verschiebung der Ringprotonen im Gallium-3,5-diisopropylsalicylat entspricht demjenigen der δ_H -Werte der Aluminiumverbindung (Abb.7B).

$In(DIPS)_3$ zeigt bei Zimmertemperatur eine breite Bande zwischen 10 und 11 ppm, die sich bei -20°C erheblich verschmälert (Bandenschwerpunkt: 10,46 ppm). Die geringe Auflösung der Ringprotonensignale im Bereich 7-8 ppm (Abb.6A) spräche für eine zunehmende Gleichberechtigung der Liganden. Von besonderer Bedeutung erscheint in diesem Zusammenhang die

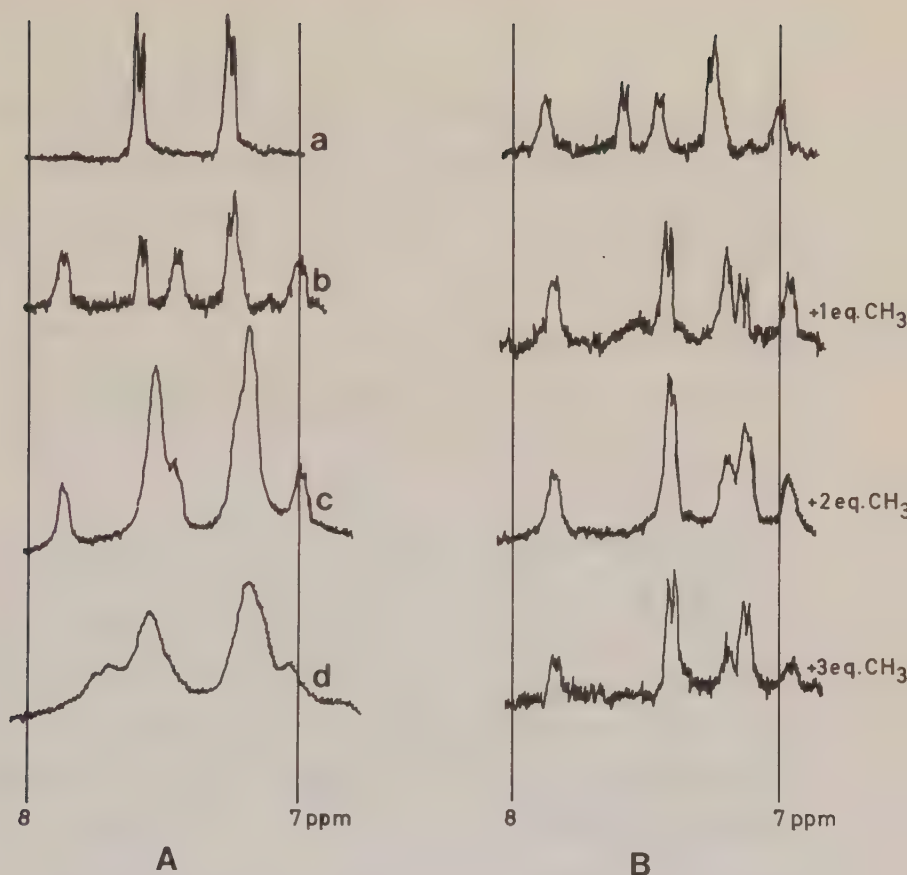


Abb.6A : 100-MHz-NMR-Spektren im Bereich 7-8 ppm (Protonen des aromatischen Ringes von a) 3,5-Diisopropylsalicylsäure [DIPS.H], b) Tris(3,5-diisopropylsalicylato)aluminium(III) $[\text{Al}(\text{DIPS})_3]$, c) Tris(3,5-diisopropylsalicylato)gallium(III) $[\text{Ga}(\text{DIPS})_3]$, d) Tris(3,5-diisopropylsalicylato)indium(III) $[\text{In}(\text{DIPS})_3]$ und 6B deren Verschiebung durch die Methylierung am Beispiel des $\text{Al}(\text{DIPS})_3$

Möglichkeit drei carboxylische Protonen zu titrieren. Dieser Befund spricht für die oben definierte Struktur (1) .

Durch den vom Aluminium zum Indium wachsenden Ionenradius ($r_{Al^{3+}} = 0,51 \text{ \AA}$, $r_{Ga^{3+}} = 0,62 \text{ \AA}$ und $r_{In^{3+}} = 0,81 \text{ \AA}$) wird die Existenz der beim $Al(DIPS)_3$ beobachteten H-Brücke unwahrscheinlicher. Für die Stabilisierung des Metallchelats bleibt nur die Teilnahme des metallischen Zentralatoms an der Konjugation im Chelatring (34) .

Die Lage der C=O-Bande 1660 cm^{-1} im IR-Spektrum für Ga- und $In(DIPS)_3$ stimmt mit derjenigen des $Al(DIPS)_3$ vollkommen überein; desgleichen die Verschiebung der C=O-Frequenz nach der Methylierung. Auch bei weiteren Chelaten der 3-wertigen und einigen 2-wertigen Metalle , die im IR-Spektrum eine Absorption bei 1660 cm^{-1} zeigen (Tab.VI) , wurde das gleiche Verhalten beobachtet.

Babko und Shevchenko (29) haben eine Reihe von Chelaten der Salicylsäure untersucht. Das Verschwinden der C=O-Vibrationsbande bei 1660 cm^{-1} und das Auftreten der symmetrischen und asymmetrischen COO-Vibrationen (1390 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} , bzw. 1560 cm^{-1}) , die auch bei einigen (DIPS) Chelaten der 2-wertigen Metalle, bzw. Hydroxychelaten beobachtet werden (Tab.VI) ,

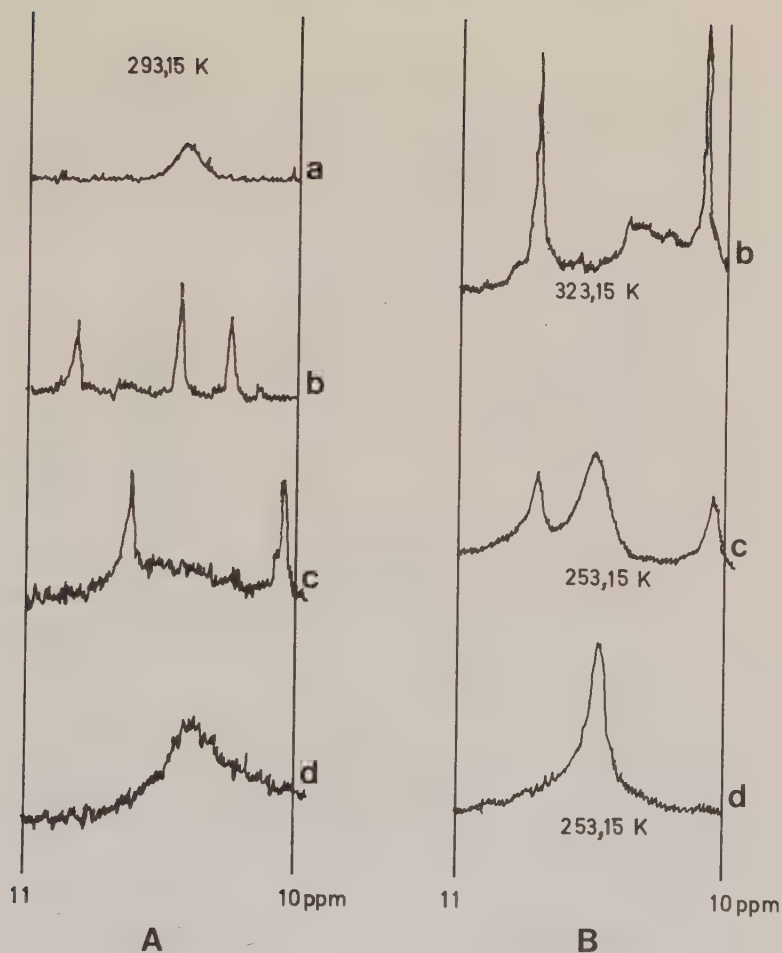
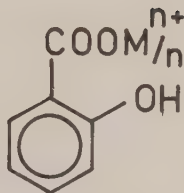


Abb.7: Temperaturabhängigkeit der 100-MHz-NMR-Spektren von
a) 3,5-Diisopropylsalicylsäure [DIPS.H], b) Tris(3,5-diisopropylsalicylato)aluminium(III) $[Al(DIPS)_3]$, c) Tris(3,5-diisopropylsalicylato)gallium(III) $[Ga(DIPS)_3]$, d) Tris(3,5-diisopropylsalicylato)indium(III) $[In(DIPS)_3]$

Tab.VI.: Koordinationszahl, mittlere Assoziationszahl ($c_o = 1 \cdot 10^{-2} \text{ m/l}$) und (C-O) Valenzvibrationsbanden im IR-Spektrum einiger Metallchelate der 3,5-Diisopropylsalicylsäure (DIPS)

Chelat	CN	$\langle n \rangle$	$\omega_{\text{C=O}}$	$\omega_{\text{COO}}^{\text{sym}}$	$\omega_{\text{COO}}^{\text{sym}}$	$\omega_{\text{COO}}^{\text{ass}}$
Ni (DIPS) ₂	4/6	2,94	-	1385	{ 1442 1460	1560
Zn (DIPS) ₂	4	1,92	1660	1397	{ 1448 1470	1563
Mn (DIPS) ₂	6	4,17	-	1394	{ 1444 1467	1560
Ca (DIPS) ₂	6	7,15	-	1403	{ 1440 1450	1550
Be (DIPS) ₂	4	1,01	1658	1410	{ 1470 1480	1590
Cu (DIPS) ₂	4	3,95	-	1393	{ 1445 1470	1554
ZrO (DIPS) ₂	-	1,93	1657	1393	1470	1534
Al (DIPS) ₃	6	1,20	1657	1410	1478	1562
Ga (DIPS) ₃	6	1,19	1657	1398	1464	1560
In (DIPS) ₃	6	1,41	1655	1398	1463	1548
Fe (DIPS) ₃	6	1,32	1660	1400	1460	1563
Ni (DIPS) OH	4/6	18,20	-	1398	1470	1570
Zn (DIPS) OH	4	7,64	-	1398	1470	1540
Mn (DIPS) OH	6	19,30	-	1403	1472	1548
Be (DIPS) OH	4	8,40	-	1410	1480	1560
ZrO (DIPS) OH	-	28,60	-	1397	1471	1540
Al (DIPS) ₂ OH	6	6,99	-	1410	1480	1582
Fe (DIPS) ₂ OH	6	2,21	-	1398	1445	1560

sind als Beweis der Struktur



wobei n die Metallvalenz bedeutet, angenommen worden.

Der Vergleich zeigt, dass es sich in diesen beiden Fällen um gleiche Metalle handelt.

Eine Deutung des unterschiedlichen Verhaltens einiger 2-wertiger und basischer Chelate haben Untersuchungen der Assoziation ergeben.

3.1.2. Assoziation der Chelate

Die dampfdruckosmometrische Methode wurde an benzolischen Lösungen von Chelaten zur Assoziationszahlbestimmung angewandt. Die Konzentrationsabhängigkeit (Abb.8) erlaubt, die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Chelate in drei Gruppen einzuteilen. Die Chelate der 2-wertigen Metalle mit der Koordinationszahl 4 und alle der 3-wertigen Metalle zeigen ähnlich wie die Diisopropylsalicylsäure nur geringfügige Assoziation. Bei höheren Konzentrationen ($>10^{-2}$ m/l) beobachtet man eine Assoziation allerdings höchstens zu Dimeren. Die Chelate der 2-wertigen Metalle mit der Koordinationszahl 6 zeigen eine stärkere, konzentrationsabhängige Assoziation. Alle basischen Metallchelate assoziieren stark; im Bereich zwischen

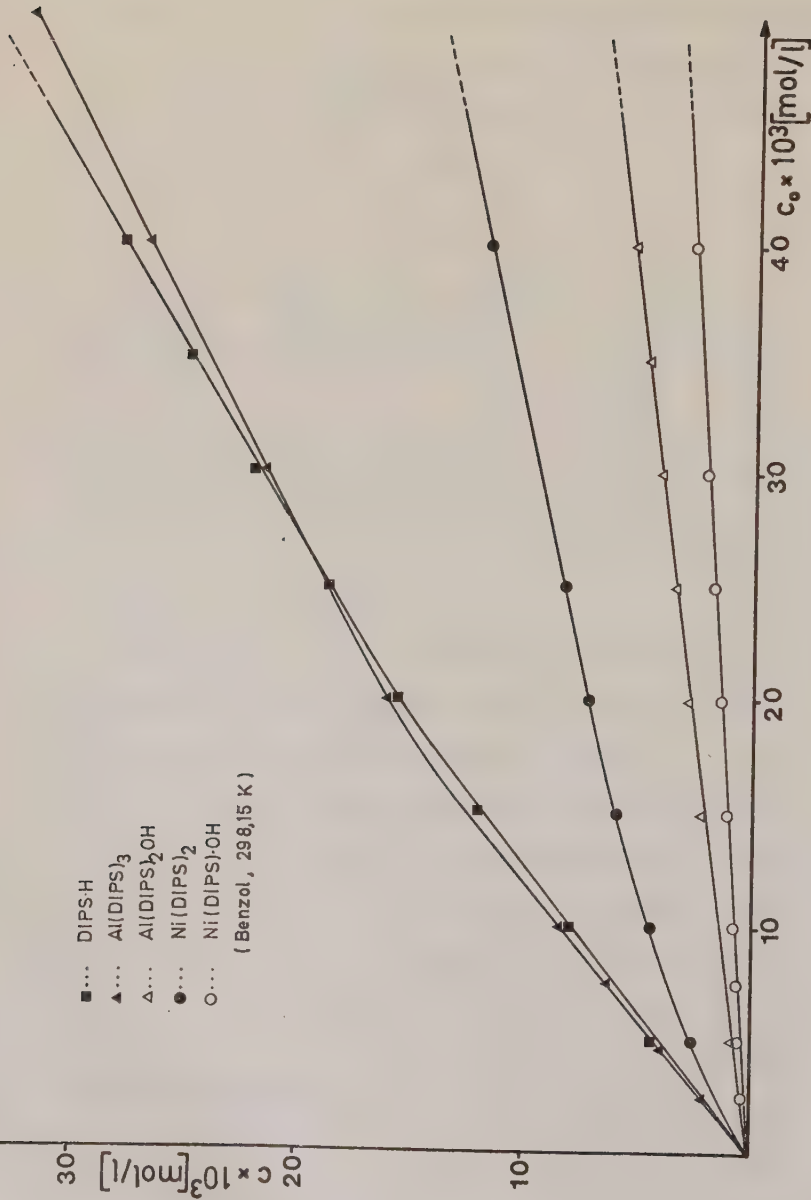


Abb. 8: Dampfdruckosmotrisch bestimmte Abhängigkeit der gemessenen Konzentration von der Einwaage der 3,5-Diisopropylsalicylsäure und einiger ihrer Chelate in Benzol bei 25°C

10^{-3} und $4 \cdot 10^{-2}$ m/l wurde keine Konzentrationsabhängigkeit der Assoziation beobachtet.

Die Tabelle (VI) weist deutlich auf einen Zusammenhang zwischen der C=O-Bande bei 1660cm^{-1} und der Assoziationszahl hin. Weil das NMR-Spektrum der assozierenden Chelate nicht aufgelöst wird (schwacher Paramagnetismus?), ist es schwer zu entscheiden, ob das Verschwinden der 1660cm^{-1} Bande auf eine andere Struktur oder auf eine Assoziation zurückzuführen ist.

3.1.3. Elektrische Leitfähigkeit benzolischer Chelatlösungen

Die spezifische Leitfähigkeit der Chelate in Benzol wurde im Konzentrationsbereich zwischen 10^{-8} und 10^{-3} m/l gemessen (Abb.9). Alle Chelate zeigen einen sehr ähnlichen Leitfähigkeitsverlauf. Die Änderung der Leitfähigkeit mit der Konzentration, aufgetragen im doppelten logarithm. Massstab: $\partial \log \kappa_{\text{Komp}} / \partial \log c_0$, ist allerdings individuell verschieden und ändert sich in allen untersuchten Fällen kontinuierlich, sodass eine Aussage über den zugrunde liegenden Mechanismus der Ladungserzeugung unmöglich ist. Ein Vergleich der Kurven untereinander zeigt, dass die Assoziation in keinem einfachen Zusammenhang mit dem konzentrationsabhängigen Verlauf der Leitfähigkeit steht. Bemerkenswert ist die äusserst geringe Konzentrationsabhängigkeit von κ unterhalb etwa 10^{-6} m/l, ein Befund, der mit Beobachtungen anderer Autoren überein-

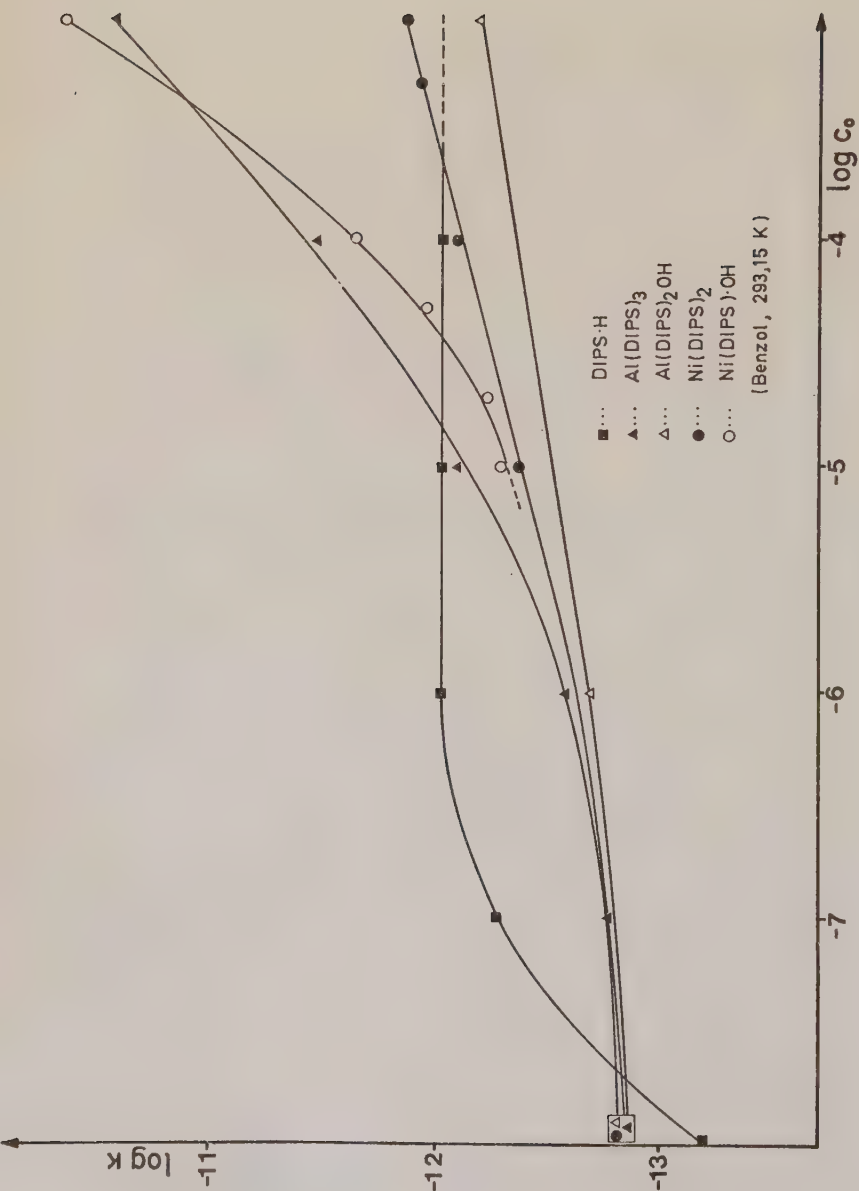


Abb. 9: Konzentrationsabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit von 3,5-Diisopropylsalicylsäure und einiger ihrer Chelate in Benzol bei 20°C in $\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$

stimmt (13). Da die "Grundleitfähigkeit" (κ des reinen Benzols) bei 20°C $4\text{--}5 \cdot 10^{-15} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ beträgt, muss der Anstieg der Leitfähigkeit auf etwa $2 \cdot 10^{-13} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ unterhalb $c_0 = 10^{-8} \text{ m/l}$ erfolgen. In diesem Bereich ist eine bimolekulare Reaktion zwischen den gelösten Molekülen nicht mehr zu erwarten, sodass die Annahme einer Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel herangezogen werden muss (35), (36).

Die Abbildung 9 zeigt, dass eine Differenzierung der 2- und 3-wertigen, bzw. basischen und normalen Chelate auf Grund dieser Kurven nicht möglich ist. Die Vermutung liegt nahe, dass alle hier untersuchten Chelate demselben Dissoziationsmechanismus unterliegen. Das würde einer ähnlichen Struktur des monomeren Chelats entsprechen, sodass das schon beschriebene Verschwinden der C=O -Bande ein Ausdruck der Assoziation sein könnte.

3.1.4. Protonendonoreigenschaft der Chelate

Mathews und Hirschhorn haben bei der Elektrophorese des Systems MeDIPS-kolloidale-Kohle-Suspension im Benzol beobachtet, dass eine positive Ladung vom Chelat den Kohlepartikeln übertragen wird. Dieser Befund, zusammen mit eigenen NMR- und dampfdruckosmotrischen Ergebnissen (Abb. 14, 19) an Elektrolyt-Gemischen benzolischer Lösungen von Aerosol OT + Chelaten, bietet einen gewissen Anhaltspunkt für die Vorstellung, dass der Dissoziationsmechanismus einer Reaktion der Art



folgen sollte, wobei als Akzeptor A auch das Lösungsmittel auftreten dürfte. In diesem Zusammenhang scheint der Vergleich mit reiner 3,5-Diisopropylsalicylsäure interessant zu sein (Abb.9), deren Verhalten sich von Chelaten verschiedener Metalle stark unterscheidet. Ein Grund dafür kann die grössere Stabilität der C^- -Ionen sein (siehe 3.3.1.), die für die stärkeren Protonendonoreigenschaften der Chelate in apolaren Lösungsmitteln niedriger DK verantwortlich ist.

3.2. Tenside

3.2.1. Auswahl der Verbindungen

Die Wahl der Komponenten erfolgte unter dem Gesichtspunkt ausreichender Löslichkeit in apolaren aprotischen Lösungsmitteln, ihrer Leitfähigkeit und Neigung zur Assoziatbildung in diesen Medien.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, hat eine Reihe ionogener Tenside eine Anwendung als "antistatische" Additive gefunden. Die Wirkung solcher Substanzen besteht darin, dass die spezifische Leitfähigkeit des Lösungsmittels (im allgemein im Bereich $10^{-16} - 10^{-15} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) auf mindestens $10^{-12} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ erhöht wird (23). Die Tatsache, dass diese Tenside auch in apolaren Medien Mizellen bilden (Aerosol OT wurde sogar als eine "Modells substanz" zur Untersuchung der Mizellbildung in apolaren Lösungsmitteln gewählt (37)) und sich offensichtlich am Ladungstransport beteiligen, war für die weitere Untersuchung massgebend, weil es nach Shinoda (38), bzw. Ekwall (37) bisher keine Informationen über Ladungsübertragung durch Mizellen in apolaren Lösungsmitteln gab. Einige Versuche in dieser Richtung sind an apparativen Schwierigkeiten gescheitert (39) (40) (41).

Es scheint in dieser Beziehung interessant festzustellen, dass die Anzahl der als antistatische Additive angewandten Substanzen Vertreter fast aller Verbindungsklassen enthält (Tab.VII).

Tab.VII.: Zusammenfassung der in apolaren Medien mizellbildenden bzw. als "antistatische". Additive angewandten Substanzen

Verbindungen	Beispiele	Lit."Mizellbildung"	Lit."Antistat. Additive"
METALLCARBOXYLATE			
Alkylcarboxylate	Magnesiumoleat	42 - 47	48
Alkylarylcarboxylate	Natriumphenylstearat	49 - 51	24, 25
Halbester von Polycarbon-säuren	Natrium bis-(2-äthylhexyl)-sebacat	131	
Basische Alkylcarboxylate	Aluminiumhydroxydilaurat	52, 53	
SULFONATE			
Alkylarylsulfonate	Natriumdinonylnaphthalen-	41, 54 - 63	64, 65
Dialkylsulfosuccinate	Aerosol OT sulfonat	68 - 79	14, 23, 25, 26
PHOSPHATE			
Dialkylphosphate	Natrium bis-(2-äthylhexyl)-		
Phosphoglyceride	Lecithin phosphat	94 - 97	
ALKYLLAMMONIUMSALZE			
Tetraalkylammoniumsalze	Tetraisoamylammoniumthio-	82, 84	16, 20, 23, 66, 83
Monoalkylammoniumsalze	cyanat		
Monoalkylammoniumcarbo-	Decylpyridiniumbromid	81, 85	67
xylate	Hexanolaminoleat	86 - 93	80
GLYCERINMONOCARBOXYLATE	Monocapringlycerid	98, 99	

Die Strukturformel einiger weiterer antistatischer Additive lässt vermuten, dass es sich auch hier um mizellbildende Systeme handelt (113 - 117).

Aus dem Angebot an geeigneten Tensiden wurden folgende Substanzen ausgewählt:

Aerosol OT, Aerosol AY: Modellsubstanz für Mizellbildung,
Natrium-di-(2-äthylhexylphosphat: Mizellbildung bisher nicht untersucht,

Lecithin: als biologisch interessante Substanz.

3.2.2. Bestimmung der mittleren Assoziationszahl

Das mittlere Molgewicht der gereinigten und sorgfältig getrockneten Verbindungen wurde mit Hilfe der Dampfdruckosmometrie in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt. Die Trocknung ist für die Grösse dieser mittleren Assoziationszahl ausschlaggebend, da bereits geringste Spuren von Wasser das mittlere Molgewicht der Mizellen wegen ihrer ausgeprägten Solubilisierungstendenz stark beeinflussen können (72) (109). Die dampfdruckosmometrisch bestimmte mittlere Assoziationszahl $\langle n \rangle$ in verschiedenen Lösungsmitteln bei 25°C einer Konzentration von $1 \cdot 10^{-2} \text{ m/l}$ ist in der Tabelle VIII angegeben.

Die empfohlene Korrelation (54) (112) (109) (68) (75) der mittleren Assoziationszahl mit dem Hildebrandtschem Lösungsmittelparameter δ (110), bzw. anderen Lösungsmittel-

Tab.VIII.: Dampfdruckosmometrisch bestimmte mittlere Assoziationszahl $\langle n \rangle$ von Aerosol OT, Aerosol AY, Natrium bis-(2-äthylhexyl)phosphat und Lecithin in verschiedenen Lösungsmitteln bei 20°C ($s_0 = 1 \cdot 10^{-2}$ m/l) (Die Numerierung entspricht derjenigen der Korrelation, Abb.10)

No	Lösungsmittel	Aero- sol OT	Aero- sol AY	Natrium bis- (2-äthylhexyl) phosphat	Lecithin
1	p-Dioxan	2,73	10,0	4,55	1,8
2	Benzol	13,6	16,0	11,6	18,2
3	n-Hexan	14,9	-	13,4	-
4	Tetrachlorkohlenstoff	16,2	20,4	13,1	10,2
5	n-Pentan	16,1	-	12,5	-
6	2,3-Dimethylbutan	17,5	-	15,2	-
7	Cyclohexan	17,8	44,0	14,2	10,5
8	3-Methylpentan	17,5	-	13,5	-
9	2,4-Dimethylpentan	19,4	-	14,9	-
10	2-Methylpentan	20,0	-	16,95	-
11	2,2-Dimethylbutan	33,9	-	27,1	-
12	Äthylacetat	2,7	-	3,5	-
13	n-Heptan	15,9	-	-	-
14	n-Octan	18,0	-	-	-
15	Thiophen	9,81	-	-	-

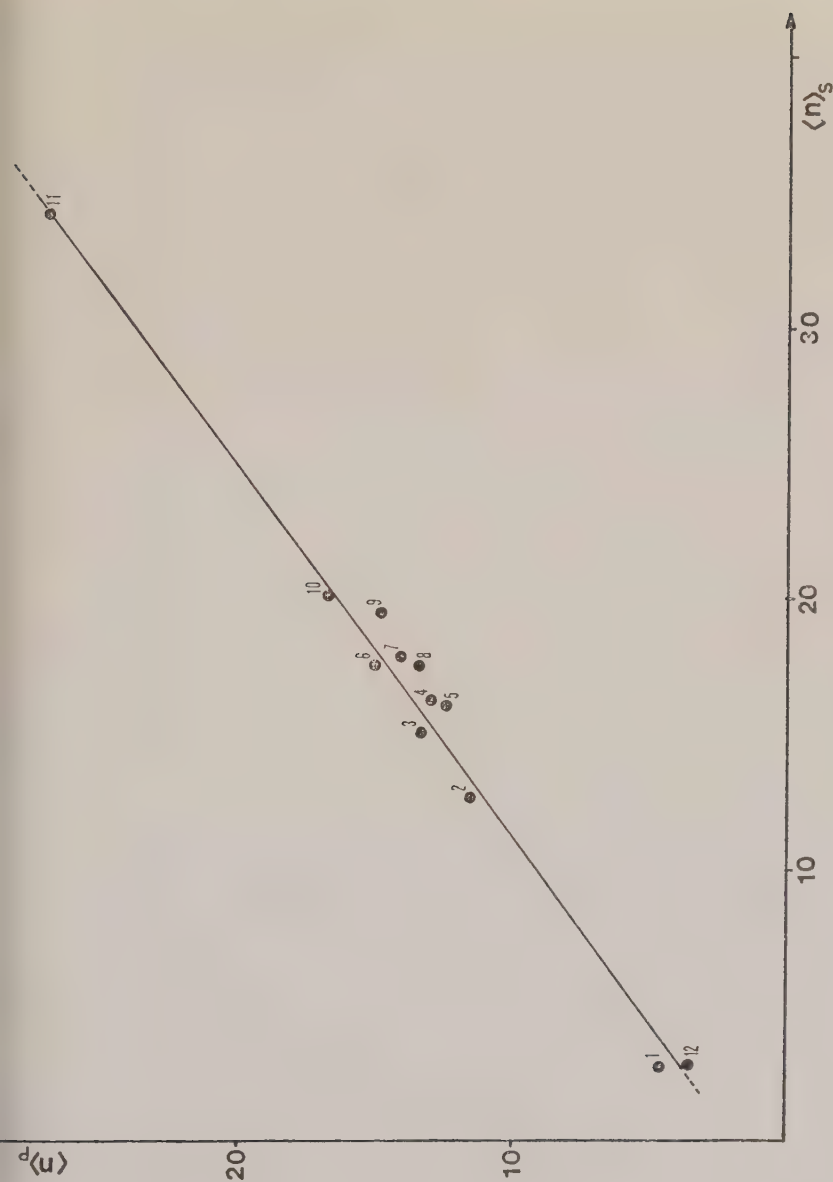


Abb. 10: Korrelation der mittleren Assoziationszahlen von Aerosol OT ($\langle n \rangle_s$) und Natrium bis-(2-äthylhexyl)phosphat ($\langle n \rangle_p$) in verschiedenen Lösungsmitteln (Die Numerierung der Lösungsmittel entspricht der Tab. VIII.)

eigenschaften war wegen grosser Streuungen nicht überzeugend genug und wurde aus diesem Grunde nicht angewandt. Interessanter erscheint eine Korrelation der mittleren Assoziationszahlen von Aerosol OT und Natrium bis-(2-äthylhexyl)phosphat (d.h. Tenside mit identischen lipophilen Gruppen) (Abb.10). Diese ergibt einen starken Hinweis dafür, dass die Wechselwirkung des lipophilen Teils des Tensids mit dem apolaren Lösungsmittel eine entscheidende Rolle für die Mizellbildung spielt.

3.2.3. Dipolmomentmessung

Nach Auftragung des Dipolmomentbeitrages ($\mu/\langle n \rangle$) der Einzelmoleküle in der Mizelle gegen die mittlere Assoziationszahl ($\langle n \rangle$) in verschiedenen Lösungsmitteln (Abb.11) ergibt sich eine interessante Tatsache: Der Dipolmomentbeitrag nimmt für kleine Assoziationszahlen stark ab und bleibt dann im ganzen Bereich etwa konstant.

Die Abhängigkeit zeigt einen ausgeprägten Knick bei $n=3$ (Aerosol OT), bzw. $n=4$ (Phosphat). Ein derartiges Verhalten deutet auf zwei verschiedene Mechanismen hin, die vermutlich für die Mizellbildung in apolaren Medien wesentlich sind: 1) Bildung der Tri- bzw. Tetrameren, die mit einer Dipolmomentkompensation ($\approx 5D \rightarrow \approx 1D$) verbunden sind und 2) Aufbau der Mizelle, wobei die apolare Van der Waalssche Wechselwirkung eine dominierende Rolle spielt. Aus diesem Grunde scheint es zweckmässig, beide Vorgänge in dem Modell der Mizellbildung separat zu behandeln.

Die Tri- bzw. Tetramerbildung wird als Ausdruck der in wässrigen Systemen bereits bekannten (37) prä-mizellaren Assoziation gedeutet. Es stellt sich dabei die Frage, ob die niedrige Assoziationszahl einiger Metallcarboxylate (45) auch einer prä-mizellaren Assoziation zuzuschreiben ist. Einen Uebergang Assoziat ($n=4$)-Mizelle hat bereits P.H.Elworthy (96) bei Lecithin ($\text{cmc} = 0,73 \text{ g/l}$) gefunden.

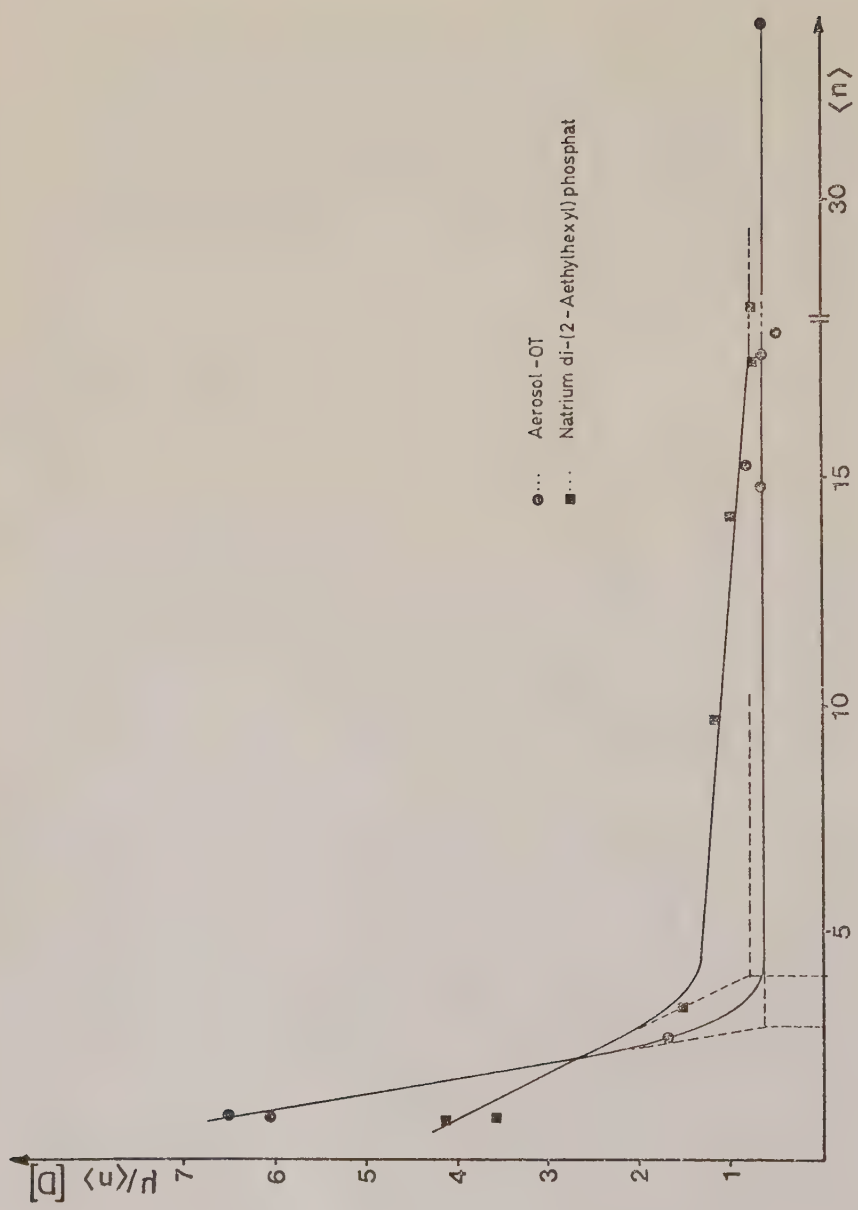


Abb. 11: Dipolmomentbeitrag ($\mu/\langle n \rangle$) der Einzelmoleküle in verschiedenen Lösungsmitteln als Funktion der mittleren Assoziationszahl $\langle n \rangle$ von Aerosol OT und Natrium bis-(2-äthylhexyl)phosphat

3.2.4. Kritische Mizellkonzentration

Der oft beobachtete nichtmonotone Verlauf der Funktion $Z = Z(c)$, worin Z eine als Indikator geeignete physikalische Eigenschaft des Systems ist, weist auf eine plötzlich mit der Konzentration auftretende Änderung des Aggregationszustandes des Systems hin. Die Konzentration, bei der man diese quasi-sprungartige Änderung beobachtet, wird als "kritische" Konzentration, im vorliegenden Zusammenhang als "kritische Mizellkonzentration" = cmc, bezeichnet.

Für ihre Existenz gibt es grundsätzlich zwei Interpretationsmöglichkeiten. Es handelt sich einmal um das Modell des sogenannten pseudochemischen Gleichgewichts, in dem der Prozess $n A_1 \rightleftharpoons A_n$ mit der Gleichgewichtskonstante $K_{1n} = \frac{[A_n]}{[A]^n}$ mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes beschrieben wird (118-130). Zum anderen werden sogenannte "Pseudophasengleichgewichte" (100-107) diskutiert, bei denen die Mizellgesamtheit als eine Phase behandelt wird und für welche die Bedingung $\mu_1' = \mu_1''$ bzw. für den Phasenübergang $d\mu_1' = d\mu_1'' = 0$ erfüllt wird.

Es existieren zahlreiche Methoden die kritische Mizellkonzentration cmc zu bestimmen. Eine der empfindlichsten und zugleich genauesten Methode, die bisher nur im Wasser angewandt wurde (38), ist die Messung der spezifischen Leitfähigkeit. In diesem Zusammenhang ist es ein besonderer Vorteil, dass auch Lösungen der ionogenen amphiphilen Substanzen in apolaren Medien eine messbare Leitfähigkeit besitzen.

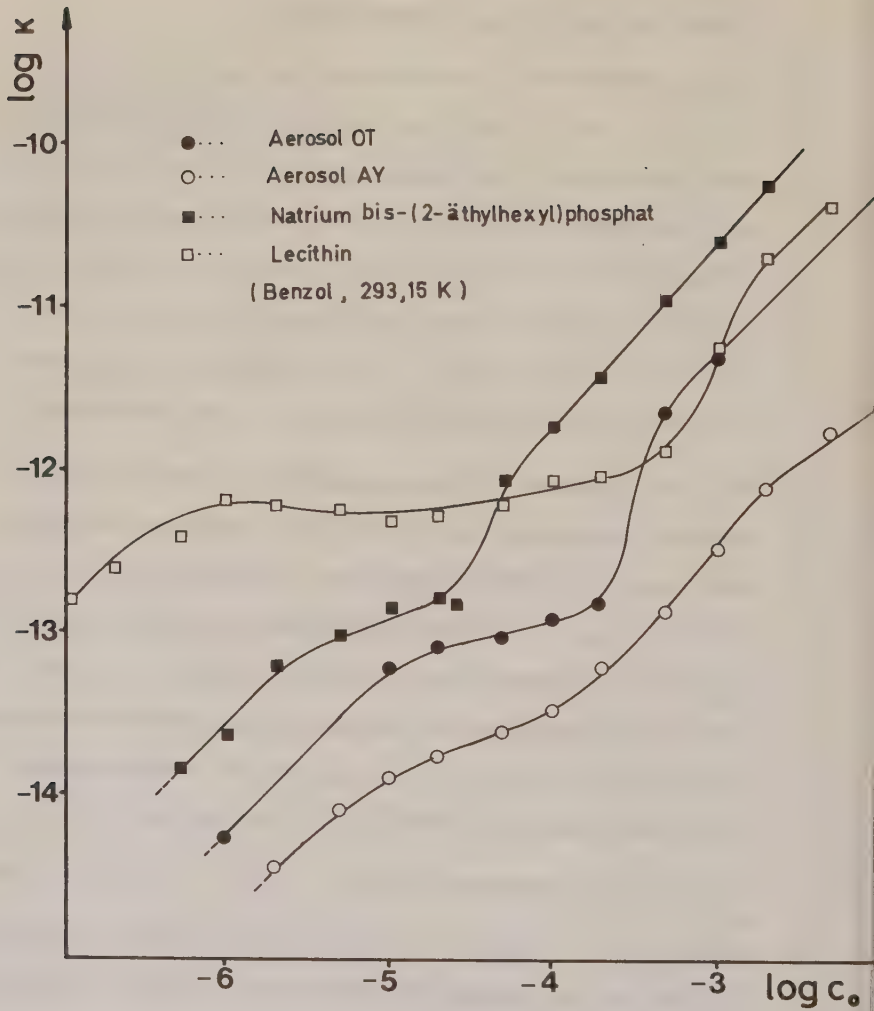


Abb.12: Konzentrationsabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit einiger benzolischer Tensid-Lösungen bei 20°C
in $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$

3.2.5. Elektrische Leitfähigkeit der Tenside

Die spezifische Leitfähigkeit ist bekanntlich

$$\kappa = \sum_i |Z_i| F c_i u_i \quad [1]$$

wobei die Beweglichkeit u_i durch

$$u_i = \frac{|Z_i| F}{RT} D_i = \frac{|Z_i| F}{6\pi\eta r_i N} \quad [2]$$

beschrieben werden kann, worin Z_i Wertigkeit, c_i Konzentration, r_i Radius, D_i Diffusionskoeffizient des Ions "i", F FARADAY-Konstante, N LOSCHMIDTsche Zahl, η Viskosität der Lösung bedeuten.

Für 1,1-wertige Elektrolyte gilt $z^+ = -z^- = 1$ und falls $r^+ = r^- = r^\pm$ ist, wird die mittlere Beweglichkeit

$$u_i^\pm = \frac{F}{6\pi\eta r^\pm N} \quad [3]$$

und die Leitfähigkeit

$$\kappa = \frac{F^2}{6\pi\eta r^\pm N} \sum_i c_i \quad [4]$$

Die Konzentrationsabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit im logarithmischen Massstab

$$\log \kappa = \log \sum_i c_i + \log \frac{F^2}{6\pi\eta r^\pm N} \quad [5]$$

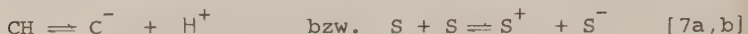
wird durch die Beziehung

$$\frac{\partial \log \kappa}{\partial \log c_0} = \frac{\partial \log \sum_i c_i}{\partial \log c_0} \quad [6]$$

gegeben, wobei vorausgesetzt ist, dass η im interessierenden Konzentrationsbereich von der Konzentration unabhängig ist.

Für die folgende Diskussion sind mono- bzw. bimolekulare

Dissoziationsmechanismen von besonderem Interesse. Mit den für die hier untersuchten Verbindungen naheliegenden Abkürzungen, nämlich CH = monomeres Chelatmolekül (C^- = Anion, H^+ = Proton) und S (=Sulfonat) = monomeres Tensidmolekül, lauten die entsprechenden Gleichungen



Hinzu kommt die stets erfüllte Elektroneutralitätsbedingung $\sum_i z_i = 0$, sodass

$$[C^-] = [H^+] \quad [S^+] = [S^-] \quad [8a,b]$$

gilt.

Auf Grund des Massenwirkungsgesetzes folgt für die Gleichgewichtskonstanten

$$K = \frac{[H^+] \cdot [C^-]}{[CH]} \quad K' = \frac{[S^+] \cdot [S^-]}{[S]^2} \quad [9a,b]$$

und nach der Gleichung [8a,b] zusammen mit der Massenbilanz folgt

$$\begin{aligned} c_o &= [CH] + [C^-] & s_o &= [S] + 2[S^-] \\ K &= \frac{[C^-]^2}{(c_o - [C^-])} & K' &= \frac{[S^-]^2}{(s_o - 2[S^-])^2} \end{aligned} \quad [11a,b]$$

Die Ionenkonzentration ergibt sich damit zu

$$[C^-] = [H^+] = \sqrt{\frac{K^2}{4} + K c_o} - \frac{K}{2} \quad [12a]$$

und

$$[S^-] = [S^+] = \frac{\sqrt{K'}}{1 + 2\sqrt{K'}} \cdot s_o \quad [12b]$$

Entsprechend Gl.[6] gilt für die Änderung der Ionenkonzentration mit der Einwaagekonzentration bzw. für die Änderung der spezifischen Leitfähigkeit mit der Einwaagekonzentration

$$\frac{\partial \log \kappa}{\partial \log c_o} = \frac{\partial \log ([C^-] + [H^+])}{\partial \log c_o} = \frac{2K}{\sqrt{\frac{K^2}{4} + K \cdot c_o}} \cdot \frac{c_o}{[C^-]} \quad [13a]$$

bzw.

$$\frac{\partial \log \kappa}{\partial \log s_o} = \frac{\partial \log ([S^+] + [S^-])}{\partial \log s_o} = 1 \quad [13b]$$

In Abbildung 12 sind die gemessenen spezifischen Leitfähigkeiten als Funktion der Konzentrationen für Aerosol OT, Aerosol AY, Natrium bis-(2-äthylhexyl)phosphat und Lecithin in Benzol dargestellt.

Beginnend mit den sehr niedrigen Einwaagekonzentrationen ($\approx 10^{-7}$ m/l) beobachtet man ein lineares Anwachsen der spezifischen Leitfähigkeit mit der Steigung 1. Ein derartiges Verhalten kann durch einen bimolekularen Mechanismus gedeutet werden (siehe Gl.[13b]). Die Steigerung der Konzentration führt zu einer deutlichen Abflachung der Leitfähigkeitskurven. Der weitere Verlauf der spezifischen Leitfähigkeit ist innerhalb eines bestimmten - substanzabhängigen - Konzentrationsbereichs durch eine quasi-sprungartige Änderung von κ charakterisiert. Dieses Verhalten ist als Ausdruck der Mizellbildung zu interpretieren. Die entsprechenden cmc's sind für Aerosol OT $\approx 4 \cdot 10^{-4}$ m/l, Aerosol AY $\approx 3 \cdot 10^{-4}$ m/l, Natrium bis-(2-äthylhexyl)phosphat $\approx 2 \cdot 10^{-5}$ m/l und für Lecithin $\approx 4 \cdot 10^{-4}$ m/l.

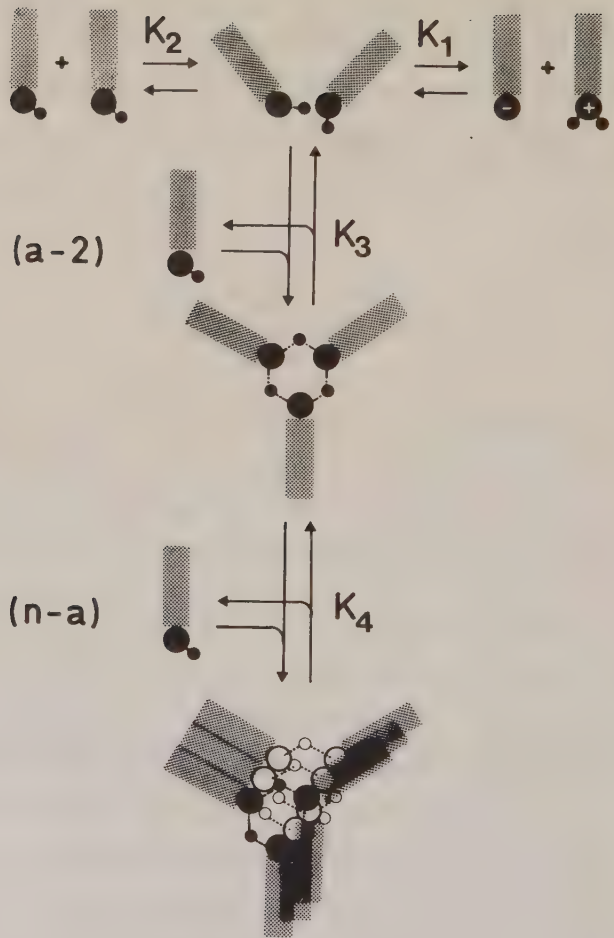
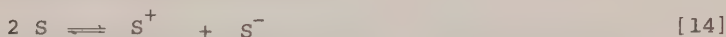


Abb.13: Schema der Mizellbildung amphiphiler Substanzen in apolaren Medien mit Annahme einer Dissoziation und prä Mizellarer Assoziation

Im Anschluss an die sprungartige Aenderung der spezifischen Leitfähigkeit wird bei noch höheren Einwaagekonzentrationen wieder ein linearer Verlauf von κ mit Steigung 1 beobachtet.

3.2.6. Modell der Mizellbildung

Falls der zweite lineare Bereich von κ oberhalb der sprungartigen Aenderung der Leitfähigkeit den Mizellen entspricht, dann liegt es nahe anzunehmen, vor allem im Hinblick auf die Dipolmomentergebnisse, dass die Abweichungen vom linearen κ -Verlauf der Bildung "prä-mizellarer" Assoziate zugeschrieben werden kann. Die bimolekulare Ladungserzeugung (siehe Gl. [7b]) und die Annahme einer prä-mizellaren Assoziation erlauben z.B. folgendes Schema (siehe Abb.13)



wobei a die Assoziationszahl (für Aerosol OT, $a = 3$) im prä-mizellaren Bereich bedeutet, mit den Gleichgewichtskonstanten

$$K_1 = \frac{[S^+][S^-]}{[S]^2} \quad [16]$$

$$K_3 = \frac{[S_a]}{[S]^a} \quad [17]$$

zu formulieren.

Wegen der sehr kleinen Leitfähigkeit, d.h.einer sehr gerin-

gen Ionenkonzentration ($[S^+] = [S^-] \ll [S]$), wird diese in der Massenbilanz vernachlässigt. Damit lautet die Massenbilanz

$$s_o = [S] + a[S_a] \quad [18]$$

und nach Gl.[17] gilt

$$s_o = [S] + aK_2[S]^a \quad [19]$$

wobei folgende Grenzfälle zu unterscheiden sind:

$$1) s_o = [S], \text{ für } [S] \gg [S_a] \quad [20a]$$

$$2) s_o = a[S_a] = a \cdot K_3[S]^a \text{ für } [S] \ll [S_a] \quad [20b]$$

Aus den Gln. [14] und [20a] unter Berücksichtigung der Elektroneutralitätsbedingung folgt

$$[S^+] = [S^-] \cong K_1 \cdot s_o \sim \kappa_1, \text{ falls } [S] \gg [S_a] \quad [21]$$

Dieser Grenzfall beschreibt den linearen Anstieg der spezifischen Leitfähigkeit (κ) mit der Einwaagekonzentration (s_o) in Übereinstimmung mit dem experimentellen Ergebnis (Abb.12).

Weiterhin ergibt sich mit Gl. [20b] statt [20a]

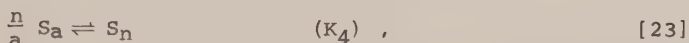
$$[S^+] = [S^-] \cong K_1^{1/2} \left\{ \frac{s_o}{a K_3} \right\}^{1/a} \sim \kappa_2 \text{ für } [S] \ll [S_a], \quad [22]$$

d.h. die Assoziate überwiegen, ausgedrückt in der abnehmenden Steigung der $\kappa(s_o)$ -Konzentration.

Es muss hier erwähnt werden, dass man nicht entscheiden kann, ob vorwiegend prä Mizellare Aggregate zu Mizellen zusammen-

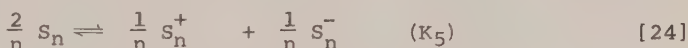
treten oder ob diese Aggregate als Keime wirken, an die sich Monomere anlagern.

Dementsprechend wird folgendes Gleichgewicht formuliert:



wobei n die Mizellassoziationszahl und K_4 die Gleichgewichtskonstante der Mizellbildung bedeuten.

Die gleichzeitig beobachtete Erhöhung der spezifischen Leitfähigkeit wird als Indikator für die Dissoziation der monomeren Einheiten in der Mizelle



mit der Gleichgewichtskonstante K_5 betrachtet.

Bei Anwendung des MWG und unter Berücksichtigung der Elektroneutralitätsbedingung erhält man:

$$[S_n^+] = [S_n^-] = K_4 \cdot K_5^{\frac{n}{2}} \cdot [S_a]^{\frac{n}{a}} \sim \kappa_3 \quad [25]$$

Bildet man das Verhältnis der Konzentrationen geladener Mizellen zu neutralen Assoziaten, was der für den Bereich κ_3 eingeführten Näherung ($[S] \ll [S_n]$) entspricht, so erkennt man sofort, dass die spezifische Leitfähigkeit quasi-sprungartig ansteigen sollte:

$$\begin{aligned} \frac{[S_n^+]}{[S_a]} &= K_4 \cdot K_5^{\frac{n}{2}} \cdot \left(\frac{s_o}{a}\right)^{n-1} = \frac{K_4 \cdot K_5^{\frac{n}{2}} \cdot \left(\frac{n}{a} - 1\right)}{\left(\frac{n}{a} - 1\right)} \quad [26] \\ &= \left\{ \frac{s_o}{\text{cmc}} \right\}^{\frac{n}{a} - 1} \end{aligned}$$

$$\text{worin } \text{cmc} = \left(\frac{\frac{n}{a} - 1}{K_4 K_5 \cdot \frac{n}{2}} \right)^{\frac{1}{\frac{n}{a} - 1}} \quad [27]$$

Für die Bruttokonzentration s_o ergibt sich aus der Massenbilanz

$$s_o = [S] + a[S_a] + n[S_n] \quad [28]$$

wobei für den Konzentrationsbereich oberhalb der kritischen Mizellkonzentration die Annahme

$$[S_n] \gg [S_a] \gg [S]$$

gemacht wird.

Unter dieser Bedingung kann Gl.[25] folgendermassen geschrieben werden:

$$[S_n^+] = [S_n^-] = K_5^{\frac{n}{2}} \cdot \frac{s_o}{n} \sim \kappa_4 \quad [29]$$

Hieraus ergibt sich

$$\frac{\partial \log \kappa_4}{\partial \log s_o} = 1 \quad [30]$$

entsprechend der experimentellen Situation.

3.3. "Induzierte" Mizellbildung

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, wurden in einer Reihe von apolaren Lösungen binärer Elektrolytgemische ausserordentlich grosse nichtadditive Erhöhungen der spezifischen Leitfähigkeit des Gemisches gegenüber derjenigen der Summe der Komponenten beobachtet. Dabei handelt es sich vor allem um ein binäres Gemisch eines ionogenen Tensids mit einem Elektrolyten deren Anion (Kation) in apolaren Medien stabil ist. Die Stabilität dieser Ionen ist durch die Verteilung der Ladung und deren Abschirmung durch eigene polarisierbare Gruppe bedingt. Falls die Rekombination der weniger stabilen Kationen (oder Anionen) des zugesetzten Elektrolyts durch Wechselwirkung mit dem ionogenen Tensid weitgehend behindert wird, dann sollte auf Grund der dadurch bedingten Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichts des Elektrolyts eine erhebliche (nichtadditive) Leitfähigkeitserhöhung beobachtet werden. In diesem Zusammenhang erwiesen sich die Chelate der Diisopropylsalicylsäure als besonders geeignete zweite Elektrolytkomponente.

Die Wahl der verschiedenen Metallchelate erfolgte allein unter dem Gesichtspunkt verschiedener Wertigkeit des Zentralatoms. Wie in Kapitel 3.1.4. erwähnt, sind die Chelate starke Protonendonoren in apolaren Medien. Der Protonenübergang vom Metallchelat zum Aerosol OT wurde NMR-spektroskopisch

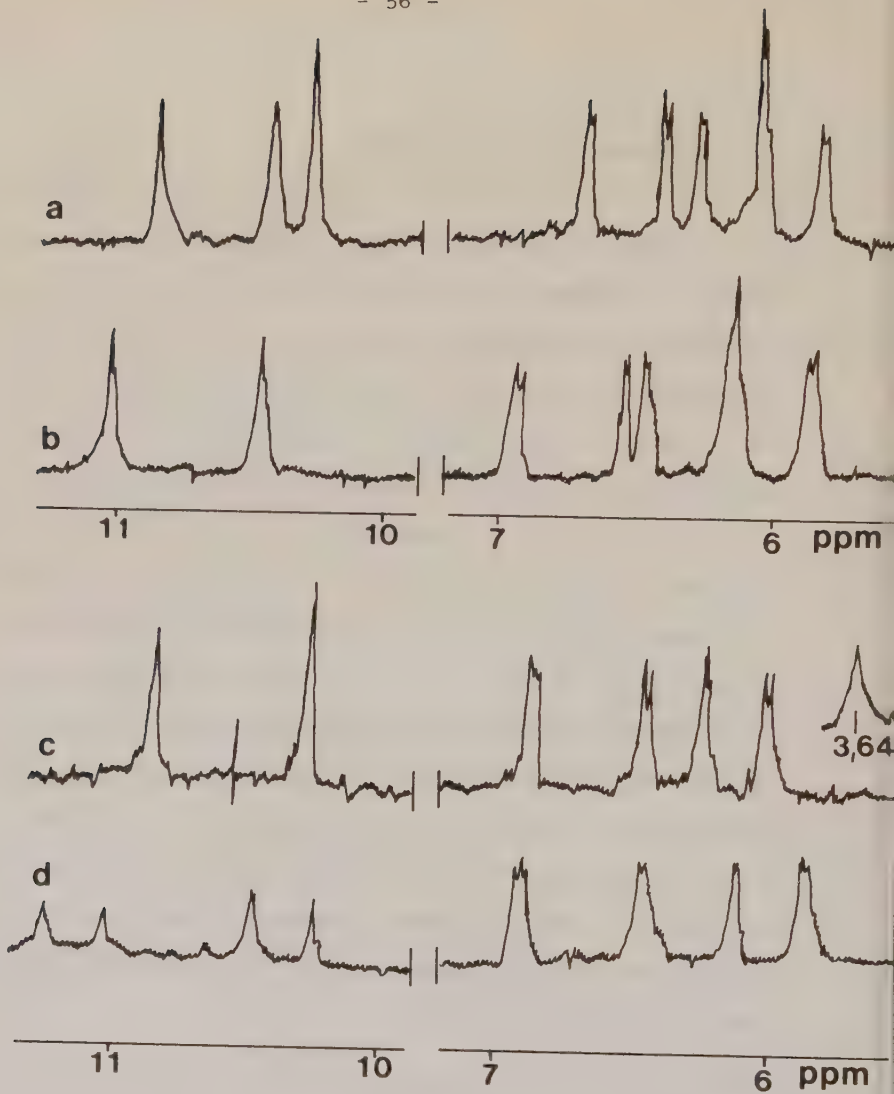


Abb.14: 100 MHz- NMR-Spektren von $\text{Al}(\text{DIPS})_3$ (a) bzw. $\text{Al}(\text{DIPS})_2\text{OH}$ (c) und deren Gemische mit Aerosol OT (b) bzw. (c) in CCl_4 (Ueberschuss an Aerosol OT)

bewiesen. Wie aus der Abbildung (14) hervorgeht, verschwindet ein Protonsignal, das dem "aktivsten" Proton (Abb.3) entspricht. Diese Beobachtung wird als entscheidender Hinweis auf die Ursache der ausgeprägten Nichtadditivität der spezifischen Leitfähigkeit benzolischer Aerosol OT-Lösungen in Gegenwart von Metallchelaten angesehen.

3.3.1. Spezifische Leitfähigkeit

Die spezifische Leitfähigkeit der binären Gemische aus Metall- oder Metallhydroxy-Chelaten und kolloidalen Elektrolyten (Aerosol OT, Aerosol AY) wurden in Benzol als Funktion der Konzentration der kolloidalen Komponente bei konstant gehaltener Chelat-Konzentration (10^{-4} m/l) gemessen (Abb.15).

Das Protonen-Donor-Akzeptor-Gleichgewicht des binären Elektrolytgemisches wurde ausschliesslich in C_6H_6 untersucht, wobei sichergestellt wurde, dass sich das Gleichgewicht in der Lösung innerhalb einer Zeit eingestellt hatte, die kurz ist gegenüber der Bestimmung eines Messwertes. Die binären Gemische in der Lösung erwiesen sich als ausserordentlich stabil, d.h. bereits für Zusammensetzungen von 10^{-4} m/l-Metallchelate und 10^{-6} m/l Aerosol OT änderte sich die Leitfähigkeit innerhalb 12 Stunden um weniger als 0,5%. Dieser Befund spricht dafür, dass die Adsorptionsvorgänge an der Elektrodenoberfläche vernachlässigt werden können.

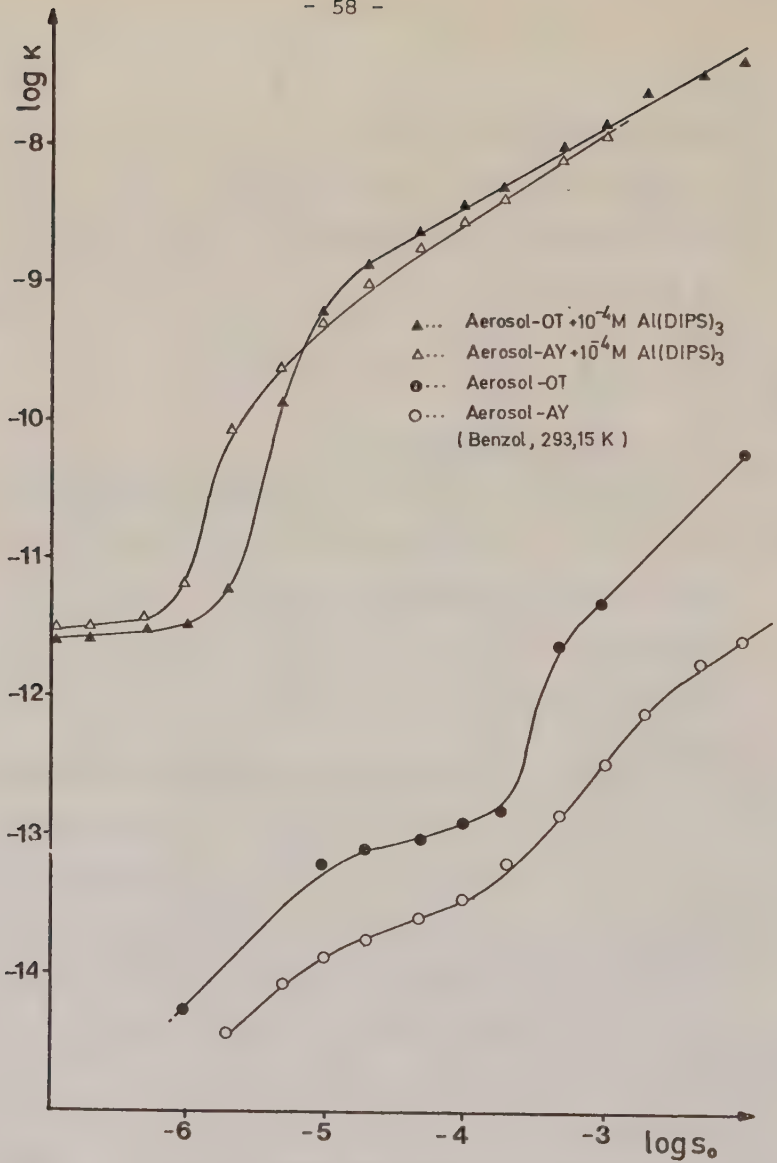


Abb.15: Konzentrationsabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit benzolischer Lösungen von Aerosol OT bzw. Aerosol AY und deren binärer Gemische mit Al(DIPS)₃ ($c_o = 10^{-4}$ m/l) bei 20°C in $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$

Alle in den nachfolgenden Abbildungen wiedergegebenen Diagramme spezifischer Leitfähigkeiten beziehen sich auf eine Messtemperatur von 20°C und Benzol als Lösungsmittel mit der unter "Experimentelles" angegebenen Spezifikation.

Uebereinstimmend zeigte der Verlauf der Leitfähigkeit aller binären Gemische, unabhängig von der Wahl des Metallchelats, das gleiche charakteristische Bild (Abb.15, 16). Innerhalb mehrerer Dekaden der Aerosol OT-Konzentration (in doppelter logarithmischer Auftragung) ändert sich die Leitfähigkeit des Gemisches nur geringfügig, steigt dann plötzlich innerhalb einer halben Dekade quasi-sprungartig an, nimmt anschliessend mit geringerer Steigung weiterhin zu und fällt schliesslich wieder ab. (Dieser Abfall ist für den hier gewählten Sulfonatkonzentrationsbereich nur in einigen Beispielen zu beobachten.) Die beiden ersten Bereiche ähneln dem Leitfähigkeitsverhalten reiner kolloidaler Elektrolyte. Die Kurven bringen gewisse individuelle Eigenschaften verschiedener Metallchelate zum Ausdruck (Abb.16). Ein Vergleich der Leitfähigkeit des Gemisches mit der Summe der Leitfähigkeiten der reinen Komponenten scheint besonders interessant zu sein. Eine nichtadditive Leitfähigkeitserhöhung bis $5 \cdot 10^3$ in C_6H_6 wurde beobachtet und kann in aliphatischen Kohlenwasserstoffen bis fast 10^4 gesteigert werden. In der folgenden Tabelle (IX) wurde als Mass der Nichtadditivität das Verhältnis von $\kappa_{\text{Gem}} / \sum \kappa_{\text{Komp}}$ für konstan-

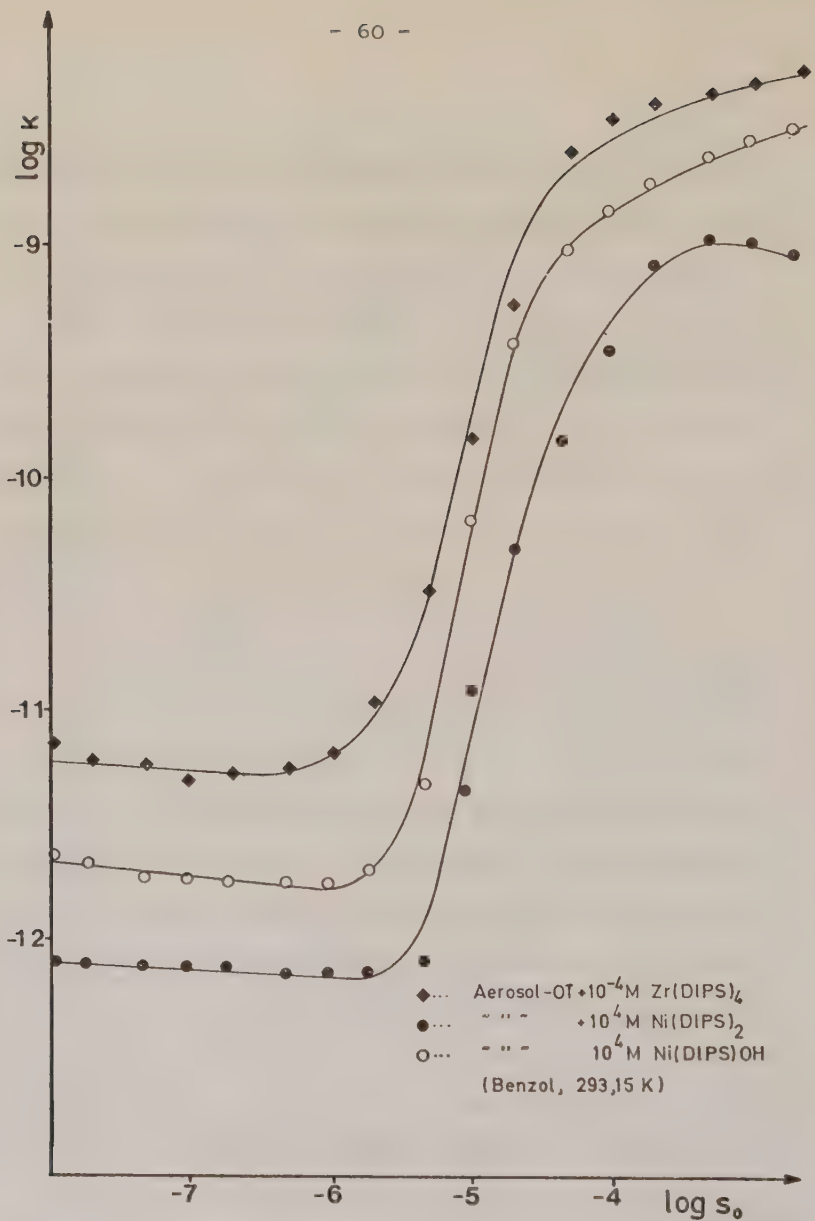


Abb.16: Konzentrationsabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit benzolischer Lösungen binärer Gemische von Aerosol OT mit einigen Metallchelaten bei 20°C in $\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$

te Metallchelatkonzentration von 10^{-4} m/l und variable Aerosol OT-Einwaage verwendet.

Tab.IX.: Mass der Nichtadditivität definiert als $\frac{\kappa(\text{Gemisch})}{\sum \kappa(\text{Komponenten})}$
für binäre Gemische verschiedener Chelate mit Aerosol OT

Metallchelat 10^{-4} m/l const.	s_o m/l			
	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}
Al(DIPS) ₃	108	635	1500	589
Al(OH)DIPS) ₂	800	5000	1617	308
Ni(DIPS) ₂	11,7	398	181	8,5
Ni(OH) DIPS	25,5	570	382	56,5
Zn(OH) DIPS	63,1	815	1850	8,5
ZrO(OH) DIPS	14,2	426	440	59

Das Maximum der Nichtadditivität der spezifischen Leitfähigkeit bei äquimolaren Gemischen (23) scheint nicht eine allgemeine Eigenschaft dieser Systeme zu sein. Eine unmittelbare Korrelation zwischen Leitfähigkeitserhöhung und Acidität der Chelatkomponenten ist wegen unterschiedlicher Eigendissoziation und Neigung zur Assoziation nicht möglich (Abb.9).

Die phänomenologische Behandlung soll der Einteilung entsprechen, die durch das experimentell beobachtete Leitfähigkeitsverhalten binärer Gemische verschiedener Metallchelate mit Aerosol OT, AY nahegelegt wird. Eine Betrachtung der verschiedenen Leitfähigkeitskurven erlaubt im Rahmen der hier interes-

sierenden prinzipiellen Beschreibung der Phänomene eine gemeinsame Darstellung. Bereits nach Zugabe sehr geringer Mengen (10^{-8} m/l) von Aerosol OT, bzw. AY beobachtet man eine je nach Metallchelate stärker oder schwächer ausgeprägte nichtadditive Leitfähigkeitserhöhung. Die Änderung der Leitfähigkeit mit der Sulfonatkonzentration ist in diesem Bereich wegen einer relativ starken Chelatdissoziation nur schwer zu analysieren.

Die in einigen Fällen beobachtete geringfügige Abnahme der Leitfähigkeit zwischen 10^{-7} und 10^{-6} m/l ist möglicherweise auf eine, auch bei reinem Tensid beobachtete, prä-mizellare Assoziation zurückzuführen. Der entsprechende Leitfähigkeitsverlauf könnte durch Ionenpaarbildung und/oder abnehmende Ionenbeweglichkeit aufgrund beginnender Assoziatbildung am S^{++} -Kation gedeutet werden.

Anschliessend, innerhalb eines relativ engen Konzentrationsbereichs der Kolloide, wird ein beinahe sprunghafter Anstieg der spezifischen Leitfähigkeit beobachtet, der mit einer Änderung von κ um zwei bis drei Grössenordnungen verbunden ist. Weil keine andere Reaktion ausser einer Protonenübertragung registriert werden konnte, wird diese nichtmonotone Änderung der Leitfähigkeit in Gegenwart von Protonendonoren als Ausdruck einer "induzierten" Mizellbildung betrachtet. Dabei verschiebt sich die kritische Konzentration dieser

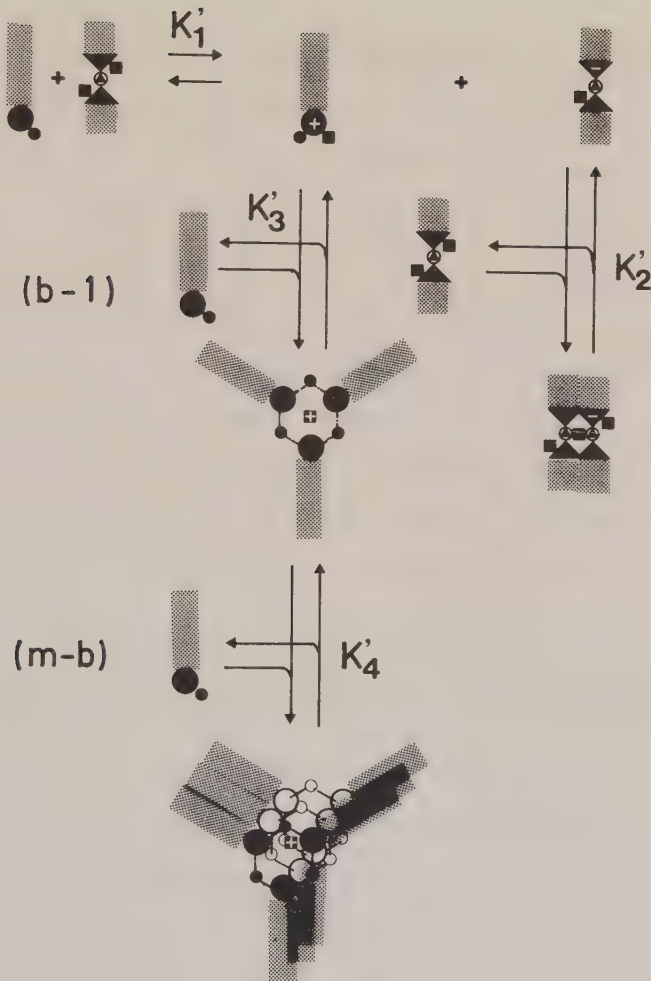


Abb.17: Schematische Darstellung der "induzierten" Mizellbildung ($b=3$, $m=9$, $r=1$, $p=2$)

"induzierten" Mizellbildung, bezogen auf die "cmc" des reinen Kolloids, um 2 Größenordnungen zu niedrigeren Konzentrationen ($\text{cmc} \approx 10^{-6} \text{ m/l}$) (Abb.15).

In diesem Zusammenhang scheint es interessant, dass einige Autoren überraschend niedrige kritische Mizellkonzentrationen der Calciumxenylstearate und einer Reihe Me-dinonylnaphthalensulfonate (58) in Benzol festgestellt haben. Da Fluoreszenzdepolarisation einiger organischer Farbstoffe (Acridin Orange und Rhodamin B) zur cmc-Bestimmung angewandt wurde, besteht der Verdacht, dass es sich auch hier um eine induzierte Mizellbildung handelt. Der Mechanismus muss jedoch nicht derselbe sein.

3.3.2. Modell der "induzierten" Mizellbildung (Abb.17)

Als Arbeitshypothese wird angenommen, dass der erste Anstieg der spezifischen Leitfähigkeit im Bereich unter 10^{-6} m/l Aerosol OT bei konstant gehaltener Chelatkonzentration als Ausdruck einer protonenübertragenden Reaktion



zu verstehen ist, wobei S^{*+} ein protonenbeladenes Tensidmolekül bedeutet.

Nach dem MWG gilt für die Gleichgewichtskonstante K_1' entsprechend Gl.[31]

$$K_1' = \frac{[\text{S}^{*+}] \cdot [\text{C}^{-}]}{[\text{S}] \cdot [\text{C}]} \quad [32]$$

Zusammen mit der Elektroneutralitätsbedingung erhält man für die Ionenkonzentration

$$[S^{*+}] = [C^-] = (K_1' \cdot [S] \cdot [C])^{1/2} \quad [33]$$

Im Falle niedriger Ionenkonzentrationen ($[S^{*+}] \ll [S]$, $[C^-] \ll [C]$) können diese in der Massenbilanz vernachlässigt werden, so dass

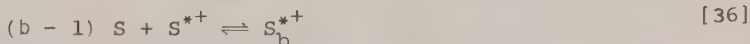
$$[S^{*+}] = [C^-] = (K_1' \cdot s_o \cdot c_o)^{1/2} \sim \kappa_I \quad [34]$$

Für die Leitfähigkeit in diesem Bereich gilt

$$\begin{aligned} \kappa &= \kappa_{\text{Chelat}} + \kappa_I \\ &\sim a \cdot c_o + (K_1' \cdot s_o \cdot c_o)^{1/2} \end{aligned} \quad [35]$$

wobei a den Dissoziationsgrad des reinen Chelats bedeutet.

Eine darauf folgende prämisellare Assoziation (Assoziationsgrad b)



und die Assoziation der ionisierten Chelatkomponente (Assoziationsgrad r)



$((b-1)s, (r-1)C \dots$

bereits in Kontakt, aber noch nicht assoziierte Komponenten),

könnten zu einem schwachen Abfall der Leitfähigkeit im unterkritischen Bereich (Abb.16) führen, wie es experimentell beobachtet wird.

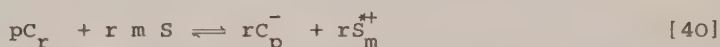
Erreicht die S_b^{*+} -Konzentration die "induzierte" kritische Konzentration, erfolgt die eigentliche Mizellbildung nach dem Schema



mit einer Gleichgewichtskonstante

$$K' = \frac{[S_m^{*+}]}{[S_b^{*+}] \cdot [S]^{(m-b)}} \quad [39]$$

Zur Beschreibung der Gesamtreaktion des vorliegenden binären Systems ist folgende quantitative Formulierung zweckmässig, die ohne Schwierigkeiten auch eine Assoziation der Chelatkomponente vor und / oder nach der Ladungserzeugung gestattet. Man schreibt dementsprechend für das Gleichgewicht des binären Systems:



mit r als Assoziationszahl des neutralen Metallchelats, p und m als Assoziationszahlen der geladenen Spezies. Die Gleichgewichtsbedingung lautet

$$\frac{[C_p^-]^r \cdot [S_m^{*+}]^r}{[C_r]^p \cdot [S]^{r \cdot m}} = K_I' \quad [41]$$

Daraus folgt für die Ionenkonzentration

$$[C_p^-] = [S_m^{*+}] = (K_I' [C_r]^p \cdot [S]^{rm})^{1/2r} \sim \kappa_{II} \quad [42]$$

Der Vorgang der Mizellbildung lässt sich besonders anschaulich formulieren, wenn man das Verhältnis der Konzentration geladener Tensid-Mizellen zu derjenigen monomerer Tensid-Moleküle bildet (vergl. Gl. [16])

$$\frac{[S_m^{*+}]}{[S]} = K_I^{\frac{1}{2r}} \cdot [C_r]^{\frac{p}{2r}} \cdot [S]^{(m-2)/2} \quad [43]$$

$$= \left(\frac{[S]}{cmc^*} \right)^{(m-2)/2} \quad [43a]$$

worin

$$cmc^* = \lim_{[C_r] \rightarrow [C_r]_{\text{Min}}} \left\{ \frac{1}{K_I^{\frac{1}{2r}} [C_r]^{\frac{p}{2r}}} \right\}^{2/(m-2)} \quad [44]$$

als "induzierte" kritische Konzentration (in Gegenwart von Metallchelate) zu bezeichnen wäre.

$[C_r]_{\text{Min}}$ bedeutet die minimale Chelatkonzentration, die entsprechend Gl. [40] zu einer für das Auftreten der nicht-monotonen Änderung mindestens benötigten S_m^{*+} -Konzentration führt, d.h. zu einer im Sinne eines Pseudophasengleichgewichts kritischen Keimkonzentration.

Sobald diese Sulfonatkonzentration nur geringfügig überschritten wird, muss $[S_m^{*+}]$ und damit κ gemäss Gl. [42] bei genügend grossem m quasi sprunghaft zunehmen, so wie es das Experiment zeigt. Andererseits ist die Konzentration an Tensid-Mizellen (für grosses m) ausserordentlich klein, sobald die Konzentration monomerer Tensid-Moleküle nur etwas geringer ist als die oben definierte kritische Konzentration. Die entsprechende Leitfähigkeit ergibt (siehe Gl. [43a]) $(u_{II}^+ - \text{mittlere Beweglichkeit der Ladungsträger im Bereich II, } F = \text{Faraday-Konst.})$

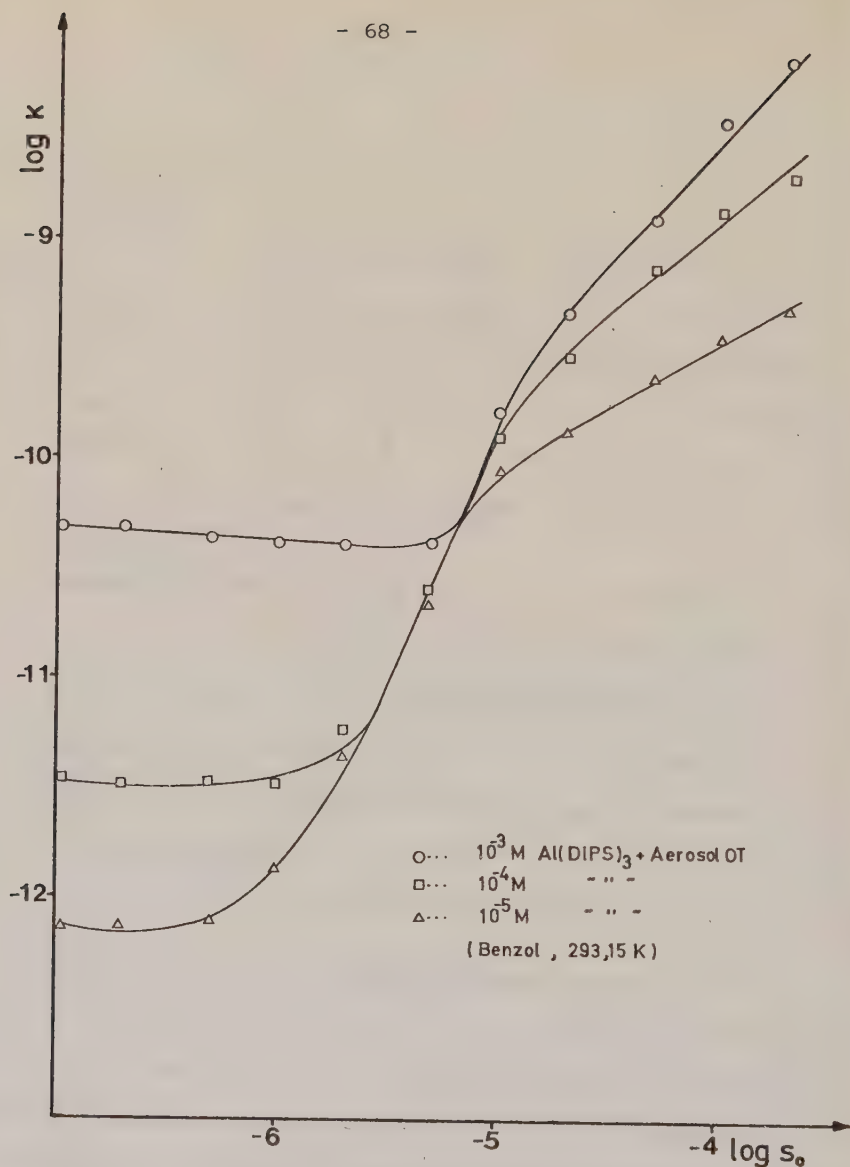


Abb.18: Konzentrationsabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit benzolischer Lösungen binärer Gemische von Aerosol OT mit $\text{Al}(\text{DIPS})_3$ bei 20°C für verschiedene Chelatkonzentrationen in $\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$

$$\kappa_{II} = \frac{2u_{II}^+ F}{10^3} \cdot \left\{ \frac{[S]}{cmc^*} \right\}^{\frac{m-2}{2}} \cdot [S] \quad [45]$$

und ihre Aenderung mit der Konzentration im doppelten logarithmischen Massstab

$$\frac{\partial \log \kappa_{II}}{\partial \log s_0} = \frac{m}{2} \quad [46]$$

Diese Beziehung stellt eine von der Dampfdruckosmometrie unabhängige Bestimmung der Assoziationszahl der Tensid-Moleküle dar, die eine Aussage über die Aenderung der Assoziationszahl nach der Ionisierung erlaubt.

Die aus der Gleichung [46] bestimmten Assoziationszahlen sind jedoch kleiner, als die mit der Hilfe anderer Methoden gewonnenen Werte. Die Ursache ist in der Ionenpaarbildung zu sehen, was in der obengezeigten Ableitung nicht berücksichtigt wird. Wesentlich scheint die Tatsache, dass die Aenderung der Leitfähigkeit im kritischen Bereich für verschiedene Chelate (Abb.16) annähernd gleich ist.

Das entspricht auch der Vorstellung, dass sich unabhängig von dem Metall- protoneninduzierte Mizellen gleicher Grösse bilden und eine Solubilisierung des Metallchelats auszuschliessen ist.

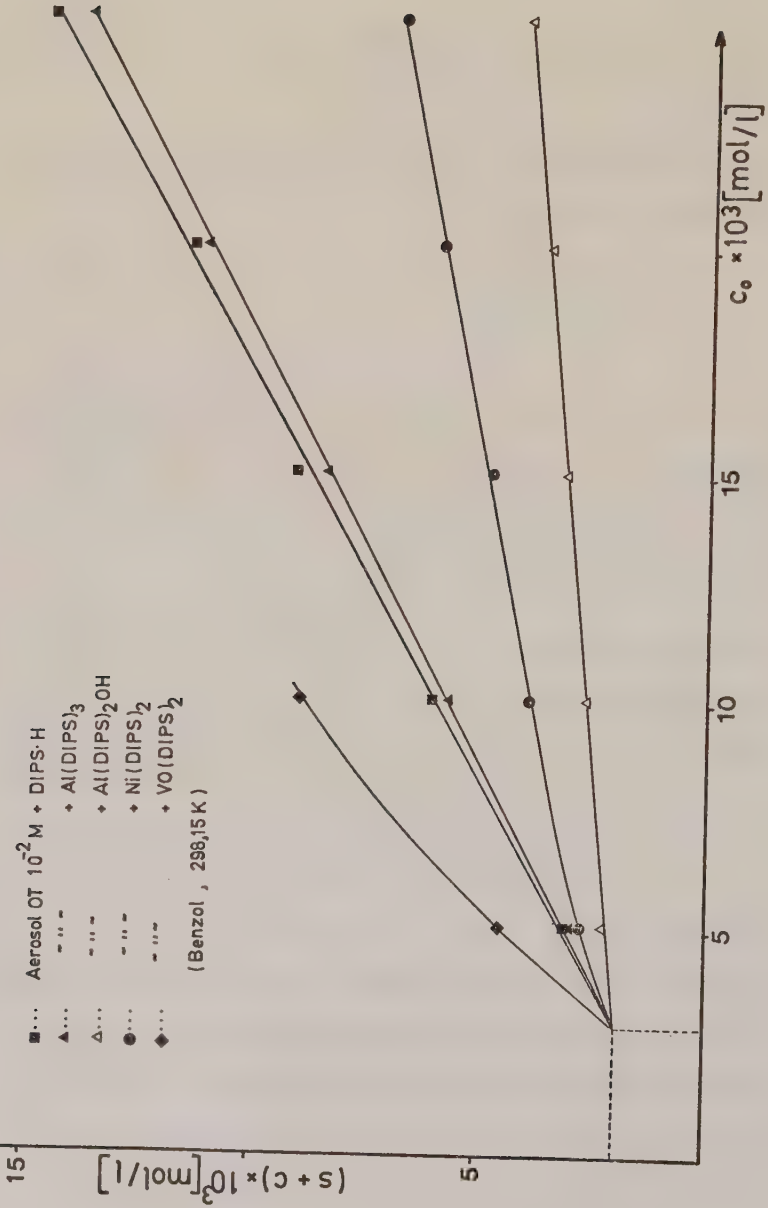


Abb. 19: Dampfdruckosmometrisch bestimmte Konzentration der Gemische - Aerosol OT (10^{-2} mol/l) mit einigen Chelaten als Funktion der Chelateinwaage in Benzol bei 20°C

In Abb. 18 sind die Konzentrationsabhängigkeiten der spezifischen Leitfähigkeiten benzolischer Lösungen binärer Gemische vom Aerosol OT mit $\text{Al}(\text{DIPS})_3$ bei 20°C für verschiedene Chelatkonzentrationen aufgetragen. Entsprechend dem Modell zeigt die spezifische Leitfähigkeit in dem kritischen Bereich einen für alle Chelatkonzentrationen einheitlichen Verlauf. Es sollte darauf hingewiesen werden, dass obige Ableitung der sich "sprungartig" ändernden Leitfähigkeit eine sehr schmale Verteilung des mittleren Molekulargewichts beinhaltet.

3.3.3. Assoziation der Gemische

In der Abb. (19) sind die gemessenen Konzentrationen der Gemische Aerosol OT (10^{-2} m/l) mit verschiedenen Chelaten als Funktion der Chelateinwaage aufgetragen.

Die Konzentrationsabhängigkeiten ähneln denjenigen reiner Chelate mit dem Unterschied, dass der "Nullpunkt" der Chelate zu höheren Werten verschoben ist.

Die Tatsache, dass diese Verschiebung für alle Chelate mit verschiedensten Assoziationszahlen ($\langle n \rangle \approx 1-10$) gleich ist, spricht ebenfalls gegen eine Chelatsolubilisation in der Mizelle.

Die Annahme einer Assoziation des Chelats nach der Beladung (Abb.17, bzw.Gl.[37]) kann diese Verschiebung deuten. Daraus ergibt sich, dass durchschnittlich für 9 monomere Aerosol OT-Moleküle 1 Proton übertragen wird (für $r = 2$ siehe Gl. [40]).

4. Literatur

- (1) E.Steurer u. K.L.Wolf, Z.Phys.Chem. (B) 39 (1938) 101
- (2) P.Wulf, Angew.Chem. 50 (1937) 72
- (3) H.Hartman, Z.Phys.Chem. (B) 51 (1942) 309
- (4) H.Hartman, Z.Elektrochem. 47 (1941) 856
- (5) K.L.Wolf, H.Dunken u. K.Merkel, Z.Phys.Chem.(B) 46 (1940) 287
- (6) H.Dunken, F.Judenberg u.K.L.Wolf, Z.Phys.Chem. (B) 49 (1941) 43
- (7) H.Dunken, Z.Phys.Chem.(B) 45 (1940) 201
- (8) H.Kempter u. R.Mecke, Z.Phys.Chem. (B) 46 (1940) 229
- (9) K.L.Wolf u. W.Herold, Z.Phys.Chem. (B) 27 (1934) 58
- (10) P.Wulf u. S.Takashima, Z.Phys.Chem. (B) 39 (1938) 322
- (11) P.Wulf u. H.Schwindt, Z.Phys.Chem. (B) 39 (1938) 290
- (12) K.L.Wolf u. W.Herold, Z.Phys.Chem. (B) 27 (1934) 58
- (13) P.Wulf u. H.Hartman, Z.Elektrochem. 47 (1941) 863
- (14) A.Klinkenberg u.B.V.Poulston, J.Inst.Petrol. 44 (1958)
- (15) E.Hirsch u. R.M.Fuoss, J.Am.Chem.Soc. 82 (1960) 1018
- (16) R.M.Fuoss u. C.A.Kraus, J.Am.Chem.Soc. 55 (1933) 3614
- (17) L.E.Strong u.C.A.Kraus, J.Am.Chem.Soc. 72 (1950) 166
- (18) R.M.Fuoss u.C.A.Kraus, J.Am.Chem.Soc. 57 (1935) 1
- (19) R.M.Fuoss u. F.Accascina, "Electrolytic Conductance", Intersci. Publ.Inc., New York, N.Y. (1959)
- (20) D.I.Mead, R.M.Fuoss u.C.A.Kraus, Trans.Faraday Soc. 32 (1936) 594
- (21) K.Deitz u.R.M.Fuoss, J.Am.Chem.Soc. 60 (1938) 2394
- (22) H.F.Eicke, Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 70 (1966) 828
- (23) A.Klinkenberg u. J.L.van der Minne (Edit.) "Elektrostatik in the Petroleum Industry", Elsevier (1958)

- (24) J.L.van der Minne, P.H.I.Hermanie u. C.Dowes, Brit.
Pat. 846144
- (25) E.B.Childs u. Buelتمان, Ger.Offen. 1 811306
- (26) J.L.van der Minne u. P.H.Hermanie, Holl.Pat. 83694
- (27) E.A.Guggenheim, Trans.Faraday Soc.45 (1949) 714
- (28) J.W.Smith, Trans.Faraday Soc.46 (1950) 394
- (29) A.K.Babko u. L.L.Shevchenko, Russ.J.Inorg.Chem. 9
(1964) 22
- (30) H.F.Eicke, V.Arnold u. F. L'Eplattenier, Angew.Chem.
84 (1972) 1151 (Intern.Edit.11 (1972) 1096
- (31) J.L.Hales, J.I.Jones u. A.S.Lindsay, J.Chem.Soc.1954
(1954) 3145
- (32) K.W.Kohlrausch, "Hand-u.Jahrbuch der chemischen Physik",
Akad.Verlagsges., Leipzig 1943, Band 9, VI, s.373
- (33) D.Peltier u. A.Pichevin, Bull.Soc.Chim.Fr., 1960
(1960) 1141
- (34) G.E.Kimball, J.Chem.Phys. 8 (1940) 183
- (35) G.Briegleb, "Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe",
Springer, Berlin 1961, s.160
- (36) E.M.Arnet, R.P.Quick u. J.J.Burke, J.Am.Chem.Soc. 92
(1970) 260
- (37) P.Ekwall, I.Danielsson u.P.Stenius, "MTP Intern.Review
of Sci.Phys.Chem.Ser.one", vol.7 (Edit.M.Kerker) s.132
- (38) K.Shinoda, T.Nakagava, B.Tamamushi u. T.Isemura,
"Colloidal Surfactants", Academic Press, New York,
N.Y. (1963)
- (39) H.P.Cady u. H.O.Lichtenwalter, J.Am.Chem.Soc. 35 (1913)
1434
- (40) B.C.Soyenkoff, J.Phys.Chem. 34 (1930) 2519
- (41) C.R.Little u. C.R.Singleterry, J.Phys.Chem.68 (1964) 3453
- (42) E.P.Martin u.R.C.Pink, J.Chem.Soc. 1948 (1948) 1750

- (43) G.H.Smith u. J.W.mc Bain, J.Phys.Chem 51 (1947) 1188
- (44) V.D.Tughan u. R.C.Pink, J.Chem.Soc. 1951 (1951) 1804
- (45) G.Rudakoff, Z.Phys.Chem.(Leipzig) 235 (1967) 317
- (46) S.M. Nelson u. R.C.Pink, Nature 169 (1952) 620
- (47) N.Pilpel, Chem. Rew. 63 (1963) 221
- (48) G.Just, Z.Elektrochemie 10 (1904) 202
- (49) L.Arkin u. C.R.Singleterry, J.Coll.Sci. 4 (1949) 537
- (50) J.G.Honig u. C.R.Singleterry, J.Phys.Chem.58 (1954) 201
- (51) J.G.Honig u. C.R.Singleterry, J.Phys.Chem. 60 (1956) 1108, 1114
- (52) V.R.Gray u. A.E.Alexander, J.Phys.Chem. 53 (1949) 923
- (53) J.W.Mc Bain, u. E.B.Working, J.Phys.Chem. 51 (1947) 974
- (54) R.C.Little, J.Phys.Chem. 74 (1970) 1817
- (55) E.M.Fowkes, J.Phys.Chem. 66 (1962) 1843
- (56) S.Kaufman, J.Phys.Chem. 68 (1964) 2814
- (57) M.van der Waarden, J.Coll.Sci. 5 (1950) 448
- (58) S.Kaufman u. C.R.Singleterry, J.Coll.Sci. 10 (1955) 139
- (59) S.Kaufman u. C.R.Singleterry, J.Coll.Sci. 12 (1957) 465
- (60) S.Kaufman, J.Coll.Interf.Sci. 17(1962) 231
- (61) I.J.Heilweil, J.Coll.Interf.Sci 19 (1964) 105
- (62) H.Reerink, J.Coll.Interf.Sci. 20 (1965) 217
- (63) A.J.Fryar u. S.Kaufman, J.Coll.Interf.Sci 29 (1969) 44
- (64) E.Brandolese u. B.Cinti, Tribd.Lubrificazione 7 (1972)
- (65) I.F.Krylov, Ya.A.Paushkin, T.P.Vishniakova, V.D.Stysen-ko, Tr.Mosk.Inst.Gazov.Prom.No 72 (1967) 106
- (66) L.E.Strong u. C.A.Kraus, J.Am.Chem.Soc. 72 (1950) 166

- (67) J.T.Di Piazza, US Pat. 2974027
- (68) A.Kitahara, T.Kobayashi u. T.Tachibana, J.Phys.Chem.
66 (1962) 363
- (69) S.G.Frank, Yuch-ho Shaw u. N.C.Li, J.Phys.Chem. 77
(1973) 238
- (70) R.W.Mattoon u.M.B.Mathews, J.Chem.Phys. 17 (1949) 496
- (71) A.Kitahara, T.Ishikawa u. S.Tanimori, J.Coll.Interf.
Sci. 23 (1967) 243
- (72) J.P.Perri, J.Coll.Interf.Sci 29 (1969) 6
- (73) S.G.Frank u. G.Zografi, J.Coll.Interf.Sci 29 (1969) 27
- (74) P.Ekwall, L.Mandell u. K.Fontell, J.Coll.Inter.Sci 33
(1970) 215.
- (75) K.Konno u. A.Kitahara, J.Coll.Interf.Sci.35 (1971),
409, 636
- (76) K.Konno u. A.Kitahara, J.Coll.Interf.Sci.41 (1972) 47
- (77) J.W.Mc Bain, R.C.Merrill u. J.R.Vinograd, J.Am.Chem.
Soc. 62 (1940) 2880
- (78) K.Konno, Y.Ueno, Y.Ishii u. A.Kitahara, Nippon Kagaku
Zasshi 92 (1971) 381
- (79) K.Konno u. A.Kitahara, J.Coll.Interf.Sci. 35 (1971) 636
- (80) J.P.Mc Dermott, US Pat.2951751, (1960)
- (81) E.Hogfeldt, Nord.Symp.Gradusefladekemi, Fortryk Fore-
drag, 3rd, 1967 (2)
- (82) D.A.Rothrock u.C.A.Kraus, J.Am.Chem.Soc. 59 (1937) 1699
- (83) W.F.Luder, P.B.Kraus, C.A.Kraus u. R.M.Fuoss, J.Am.Chem.
Soc. 58 (1936) 255
- (84) F.M.Batson u. C.A.Kraus, J.Am.Chem.Soc. 56 (1934) 2017
- (85) P.T.Jacobs, R.D.Geer u. E.W.Anacker, J.Coll.Interf.Sci.
40 (1972) 611

- (86) S.R.Palit u. V.Venkateswarlu, J.Chem.Soc. 1954
- (87) D.T.Copenhafer u. C.A.Kraus, J.Am.Chem.Soc. 73 (1951) 4557
- (88) P.A.Demchenko, L.D.Novitskaja u.B.S.Shapoval, Kooloid Zh. 34. (1972) 26
- (89) P.A.Demchenko, L.D.Novitskaja u.B.S.Shapoval, Kolloid Zh. 33 (1971) 831
- (90) A.Kitahara, J.Coll.Sci. 12 (1957) 342
- (91) E.Gonick, J.Coll.Sci. 1 (1946) 393
- (92) A.Kitahara, Bull.Chem.Soc. Japan 31 (1958) 288
- (93) A.Kitahara, Bull.Chem.Soc. Japan 29 (1956) 15
- (94) I.Blei u. R.E.Lee, J.Phys.Chem. 67 (1963) 2085
- (95) P.H.Elworthy u. D.S.Mc Intosh, J.Phys.Chem. 68 (1964) 3448
- (96) P.H.Elworthy, J.Chem.Soc. 1959, 813, 1951
- (97) O.D.Shah, J.Coll.Interf.Sci. 37 (1971) 744
- (98) P.Debye u. H.Coll, J.Coll.Interf.Sci.17 (1962) 220
- (99) P.Debye u. W.Prins, J.Coll.Sci. 13 (1958) 86
- (100) E.Hutchinson, A.Inaba u. L.G.Bailey, Z.Phys.Chem. (Frankfurt) 5 (1955) 344
- (101) G.D.Halsey Jr., J.Phys.Chem. 57 (1953) 87
- (102) I.Reich, J.Phys.Chem. 60 (1956) 257
- (103) Y.Oshika, J.Coll.Sci. 9 (1954) 254
- (104) P.Soegt u. A.Skoulios, J.Chim.Phys. 62 (1965) 377
- (105) D.B.Flockhart, J.Coll, Interf.Sci. 16 (1961) 484
- (106) G.Stainby u.A.E.Alexander, Trans.Farad.Soc. 46 (1950) 587
- (107) P.Debye, J.Phys.& Colloid.Chem. 53 (1953) 1

- (108) Technique of Organic Chemistry Vol.VII, Intersci.
Publ.Inc.New York (1955)
- (109) M.B.Mathews u. E.Hirschhorn, J.Coll.Sci.8 (1953) 86
- (110) J.H.Hildebrand u. R.L.Scott, "The Solubility of Non-
electrolytesy, 3rd ed., Reinhold Publishing Corp.,
New York, (1950)
- (111) L.Mandik u. J.Korinsky, Chem.Listy 61 (1967) 727
- (112) A.Kitahara u. T.Ishikawa, J.Coll.Interf.Sci 24 (1967)
189
- (113) H.J.Andress Jr., Ger.Offen. 2005133, (1970)
UA Pat. 3578421, (1971)
- (114) D.T.Rogers, Summit u. J.P.Mc Dermott, US Pat.2992909
- (115) H.Marumo u. M.Ninomiya, Kogyo Kagaku Zasshi 72 (1963)
955
- (116) H.J.Andress Jr., US Pat.3455665 (1969)
- (117) Ya.M.Sverdlov, Plant, UdSSR Pat.195589 (1967)
- (118) P.Ekwall, J.Coll.Interf.Sci.29 (1969) 16
- (119) J.N.Phillips, Trans.Farad.Soc. 51 (1955) 561
- (120) R.Ginell, J.Coll.Sci. 3 (1948) 1
- (121) R.Ginell, J.Coll.Sci. 5 (1950) 99
- (122) L.Benjamin, J.Phys.Chem. 68 (1964) 3575
- (123) M.J.Vold, J.Coll.Sci 5 (1950) 506
- (124) E.J.Fendler u. J.H.Fendler,Adv.Phys.Org.Chem. 8 (1970)
271
- (125) J.G.Watterson u. H.G.Elias, Koll.Zeitschr.-Zeitschr.
Polym. 249 (1971) 1136
- (127) C.R.Bury, Phil.Mag. 4 (1927) 980
- (128) P.Becher, Nature 206 (1965) 611
- (129) J.Kreutzer, Z.Physik.Chem. (B) 53 (1942) 213
- (130) M.Davies u. D.K.Thomas, J.Phys.Chem. 60 (1956) 763, 767
- (131) S.Kaufman u.C.R.Singleterry, J.Phys.Chem. 62 (1958) 1257

Herrn H.Hammerich

danke ich für die Hilfe und Mitarbeit bei der Herstellung
der Chelatkomponenten und bei der Durchführung der di-
elektrischen und dampfdruckkosmometrischen Messungen.

ZUSAMMENFASSUNG

Der Verlauf der spezifischen Leitfähigkeit binärer Gemische kolloidaler Elektrolyte mit den Metallchelaten der 3,5-Diisopropylsalicylsäure in apolaren Lösungsmitteln wurde als Ausdruck einer "induzierten" Mizellbildung interpretiert. Die stark nichtadditive Erhöhung der spezifischen Leitfähigkeit gegenüber der Summe der Leitfähigkeiten der reinen Komponenten und die gleichzeitige Verschiebung der kritischen Mizellkonzentration wurde als Folge einer protonübertragenden Reaktion zwischen dem Chelat und der Tensid-Komponente nachgewiesen.

Einen wesentlichen Beitrag zur Erklärung dieser Prozesse brachte der Beweis der Protonen-Donor-Eigenschaften der Metallchelate der 3,5-Diisopropylsalicylsäure in apolaren Lösungsmitteln.

Der Verlauf der Konzentrationsabhängigkeit der ionogenen Tenside in apolaren Medien zeigte die Anwendbarkeit der Leitfähigkeitsmessung zur Bestimmung der kritischen Mizellkonzentration. Dabei erschien die Information über Ladungstransport durch Mizellen in apolaren Medien von besonderer Bedeutung.

Die aus dem Dipolmoment und den Leitfähigkeitsmessungen sich ergebene Information über die prä-mizellare Assoziation führte zu neuen Aspekten in der Vorstellung über den Mizellaufbau,

welche im Rahmen dieser Arbeit zur Entwicklung eines Modells der Mizellbildung in apolaren Medien angewandt wurden.

LEBENS LAUF

Am 8. September 1943 wurde ich als Sohn des Vladimir Arnold, Lehrer, und der Jirina Arnoldova, geb. Hubackova, in Pardubice, CSSR, geboren. Im Anschluss an die 4 Primarschuljahre trat ich in das Gymnasium und bestand 1960 die Maturitätsprüfung. Mit dem Studium an der Chemisch-Technischen Hochschule begann ich im Herbst 1960 in Pardubice, CSSR, wo ich im Juni 1965 als Dipl.Ing.promovierte. (Diplomarbeit: "Studium der Bindungsordnung der komplexbildenden Farbstoffe auf dem metallmodifizierten Polypropylen", unter der Leitung der Herren Dr.Sc. P.Vsiansky und Doc.Dr. K.Plesnik). Von August 1965 bis August 1966 absolvierte ich den Militärdienst und anschliessend bis 1968 arbeitete ich bei der Firma Tiba, Frydlant, CSSR, als Leiter der Abteilung für technische Entwicklung.

Im Herbst 1968 kam ich in die Schweiz nach Basel, wo ich von der Firma J.R.Geigy AG und nachher von der Firma Sandoz AG angestellt wurde.

Seit Oktober 1970 befasse ich mich mit der Dissertationsarbeit unter der Leitung von Herrn PD Dr.H.F.Eicke am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Basel.

Während meiner Studienzeit besuchte ich Vorlesungen und Seminare bei den folgenden Dozenten und Professoren:

V. Hladik, E. Heilbronner, M. Jureček, J. Klikorka, V. Langpaul, A. Pilař, K. Plesnik, J. Rais, A. Zastěra.



